Die

modernen Theorien der Chemie

und

ihre Bedeutung für die chemische Statik

von

Lothar Meyer,

Dr. phil. et med. u. Priv. doc. in Breslau.

Breslau, 1864.

Verlag von Maruschke & Berendt.

Inhaltsübersicht.

Seite

Es sind sechzig Jahre verflossen, seit Claude Louis Berthollet sein classisches Werk „Versuch einer chemischen Statik"*) der wissenschaftlichen Welt übergab. Er versuchte in demselben, die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen auf bestimmte unveränderliche Grundeigenschaften der Materie zurückzuführen in derselben Art, wie die Astronomie die Himmelserscheinungen zurückgeführt hat auf ein einheitliches Princip, auf das der allgemeinen Gravitation.

Berthollet ging dabei aus von der Ansicht, dass die wechselseitige Anziehung der Materie, welche unter dem Namen der Verwandschaft oder Affinität seit den Jugendjahren der chemischen Wissenschaft als die Ursache der chemischen Erscheinungen angesehen wird, höchst wahrscheinlich eine Aeusserung derselben Grundeigenschaft der Materie sei, aus welcher auch jene allgemeine Gravitation entspringe. Nur darum erschienen, meinte er, die Wirkungen der Affinität so ausserordentlich viel verwickelter als die der Gravitation, weil bei sehr geringen Entfernungen der auf einander wirkenden Körper, ausser ihrer Masse und Entfernung, auch die Gestalt ihrer kleinsten Theile, ihrer Molekeln, deren Abstände von einander und die besonderen Zustände, in denen sie sich befinden, von Einfluss seien. Dieser Einfluss besonderer und uns meist unbekannter Umstände, fügte Berthollet hinzu, bewirke, dass wir nicht im Stande seien, die chemischen gleich den astronomischen Erscheinungen aus einem einzigen allgemeinen Principe im Voraus abzuleiten. Es seien bis dahin nur sehr einzelne

*) Essai de Statique chimique, Paris an XI 1803.

Wirkungen der Affinität aus der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen so auszusondern, dass sie der scharfen Methode der Rechnung unterworfen werden könnten. Darum seien die Chemiker gezwungen, die Erscheinungen Schritt für Schritt mit der Beobachtung zu verfolgen; aber es sei zu erwarten, dass je allgemeiner die Grundsätze würden, zu denen die chemische Beobachtung leite, diese Grundsätze stets mehr und mehr Aehnlichkeit gewinnen würden mit den Grundprincipien der Mechanik. Aber nur die Beobachtung allein dürfe zu dieser Stufe der Vollkommenheit führen, die man schon jetzt als das Ziel bezeichnen könne.

Wenn es die Aufgabe aller Naturwissenschaft ist, den ursächlichen Zusammenhang der Dinge so zu erforschen, dass wir für jeden möglichen Fall die eintretenden Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im Voraus bestimmen können, so ist das von Berthollet gesteckte Ziel auch für die Chemie sicherlich der Gipfelpunkt, auf welchen in letzter Linie alles Streben gerichtet sein muss. Es bleibt dieses Ziel unverrückt dasselbe, auch wenn die Annahme Berthollet's, dass Affinität und Gravitation derselben Ursache entsprängen, nicht gerechtfertigt sein sollte. Wollen wir die chemischen Erscheinungen nicht als Wirkungen des blinden Zufalls betrachten, so müssen wir zugestehen, dass auch sie den allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, den Gesetzen des Gleichgewichts und der Bewegung, unterworfen sind, und dass „die Curve, welche ein einziges Atom beschreibt, ebenso fest bestimmt ist, wie die Bahn eines Planeten, dass zwischen beiden kein anderer Unterschied besteht, als der, welchen unsere Unwissenheit hineinträgt.“*)

Das höchste und letzte Ziel aller chemischen Forschung muss daher die Entwickelung der chemischen Statik und Mechanik sein, die Lehre vom Gleichgewicht der chemischen Kräfte und der Bewegung der Materie unter ihrem Einflusse. Sind wir im Besitze der allgemeinen Principien

*) Laplace, Essai philosophique sur les probabilités; 3me éd. Paris 1816. p. 6.

dieser Lehre, so lassen sich die chemischen Erscheinungen für jeden einzelnen Fall aus den gegebenen Bedingungen im Voraus bestimmen und voraussagen. Damit würde das Ziel erreicht sein, das Berthollet der Wissenschaft steckte.

Zur Erreichung desselben ist es aber nothwendig, zuerst die umgekehrte Aufgabe zu lösen, in der Mannigfaltigkeit der einzelnen Erscheinungen diejenigen Grössen zu entdecken und zu messen, welche unter allen Umständen unverändert bleiben, und die Gesetze zu finden, welche die Abhängigkeit der Erscheinungen von diesen Constanten und den variabelen äusseren Bedingungen ausdrücken. Daher die Forderung Berthollet's, die Erscheinungen Schritt für Schritt zu verfolgen; denn bevor nicht eine grosse und zweckmässig ausgewählte Zahl derselben empirisch und logisch analysirt worden, ist an die Aufstellung einer allgemeinen Theorie nicht zu denken. Nach der gründlichen Erforschung der Erscheinungen aber und der Bedingungen, unter denen sie eintreten, ist es in der Regel die leichtere Aufgabe, von den gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkten aus rückwärts, sei es mit oder ohne Hülfe der Mathematik, die einzelnen Erscheinungen, vorauszusagen.

Werfen wir nun einen Blick auf die Entwickelung der Chemie seit der Zeit Berthollet's, so zeigt sich allerdings, dass ein sehr umfangreiches Material seither der Untersuchung unterworfen und eine ausserordentlich grosse Menge von Thatsachen erforscht wurde; wir können aber nicht verkennen, dass nur ein geringer Theil derselben so allseitig und vollständig zergliedert wurde, dass der Einfluss jeder einzelnen wesentlichen Bedingung systematisch mit der Beobachtung verfolgt, und so der ursächliche Zusammenhang der Erscheinungen klar erkannt wurde. Dem Ziele, das Berthollet vorschwebte, finden wir uns wenig näher; die chemische Statik scheint noch auf demselben Punkte zu stehen, auf den sie jener geniale Forscher geführt. Wie ein verlorener Posten steht sein grosses Werk da inmitten unserer colossal angeschwollenen Literatur, vielen vielleicht ganz unbekannt, von wenigen studirt und von keinem vervollkommnet und ausgebaut.

Aber der Vorwurf, den man daraus den Chemikern zu machen versucht sein könnte, wäre nur scheinbar begründet. Wenn von so vielen bedeutenden Männern, welche ihre ganze Kraft der Chemie widmeten, nur einzelne in der von Berthollet eingeschlagenen Richtung weiter vorzudringen suchten, die meisten aber dieselbe verliessen und die Wissenschaft nach einer ganz anderen Seite hin ausbauten und erweiterten, so drängt sich dem unbefangenen Kritiker sofort die Ansicht auf, es müsse wohl eine innere Nothwendigkeit die Wissenschaft in andere Bahnen gelenkt haben. Diese Ansicht wird durch die neuere Geschichte der Chemie vollkommen gerechtfertigt. Eine nur einigermassen eingehende Betrachtung lehrt dass die Chemie nur dadurch den kaum erworbenen Rang einer selbstständigen Wissenschaft behaupten konnte, dass sie zunächst eine der Berthollet'schen fast direkt entgegengesetzte Richtung einschlug.

Wenn die genialen Ideen Berthollet's einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie gehabt haben, so liegt der Grund vorzugsweise darin, dass er glaubte, der von ihm erstrebten Entwickelungsstufe der Wissenschaft näher zu sein, als er und seine Zeit es in Wirklichkeit waren. Er konnte zwar aus dem damals vorliegenden Beobachtungsmateriale eine ansehnliche Reihe allgemeiner Gesichtspunkte herleiten, durch welche aus den Eigenschaften, namentlich der Aggregatform, der auf einander einwirkenden Körper und der aus ihrer Wechselwirkung entspringenden neuen Verbindungen die Art der eintretenden Erscheinungen sich im Voraus bestimmen lässt; aber die verhältnissmässig doch nur geringen Anfänge einer chemischen Statik, zu welchen er dadurch gelangte, genügten ihm nicht. Er versuchte daher aus der Physik und Mechanik andere, a priori plausibele, Principien in die Chemie einzuführen, welche indessen weder durch die damals bekannten, noch durch spätere Beobachtungen gerechtfertigt wurden. Dadurch aber entfernte er sich, wie er später selbst zugestand*),

*) z. B. Ann. chim. LXXVII, p. 295 (März 1811) in Bemerkungen zu einer Abhandlung von Pfaff: „J'avoue que je me suis écarté de mes

von seinen eigenen Grundsätzen und schadete so ausserordentlich dem Ansehen auch seiner berechtigten und wohlbegründeten Lehren.

Berthollet hat die Einsicht in die chemischen Erscheinungen ausserordentlich gefördert, indem er den Einfluss der Masse der wirksamen Substanzen einer genauen Forschung unterwarf. Er zeigte für sehr viele Fälle, wie je nach dem Mengenverhältniss der Stoffe die Erscheinung eine andere werde, und wie auch die Aggregatform der Stoffe, namentlich der feste und der gasförmige Zustand, gerade durch ihren Einfluss auf die chemisch wirksame Masse den Charakter der Erscheinungen zu bestimmen vermögen. Diese Lehren Berthollet's sind der Wissenschaft nicht verloren gegangen; aber sie werden augenblicklich oft mehr als nützliche Winke für die Praxis der chemischen Analyse, denn als fundamentale wissenschaftliche Gesetze angesehen.

Berthollet glaubte den Einfluss der Masse auf Maass und Zahl zurückführen zu können, auf einem Wege, der keine Berechtigung hatte. Er gerieth in den Trugschluss, dass, weil die Wirkung der wirkenden Masse proportional sein müsse, in jede entstehende Verbindung um so mehr von einem ihrer Bestandtheile eingehen müsse, je mehr desselben vorhanden sei. Im engsten Zusammenhange mit dieser Ansicht steht die andere, dass die Affinität der chemisch wirksamsten Stoffe, der Säuren und Basen, gewonnen werde durch ihre Sättigungscapacität. Gegen beide wandte sich die gerade zur Zeit des Erscheinens des „chemischen Statik" beginnende neue Epoche in der Entwickelung der Chemie, in welcher alle chemische Wirkung zurückgeführt wurde auf die Wechselwirkung constanter Gewichte, der Mischungs- oder Atomgewichte.

Jene Ansichten Berthollet's führten ihn in den so berühmt gewordenen Streit mit seinem Landsmanne Proust über die Frage, ob das Mengenverhältniss, in dem sich zwei

---

principes, en regardant la capacité comparative de saturation comme une mesure absolue de l'affinité etc." Ferner: „Troisième suite des recherches sur les lois de l'affinité § XVII p. 288 (Mém. de l'Inst. T VII part. I p. 229, 1806.)"

oder mehr Stoffe chemisch vereinigen stets constant sei oder mit den Umständen continuirlich wechsele. In diesem Streite, gleich bewundernswerth durch die Hartnäckigkeit und den grossen Aufwand von Scharfsinn, als durch die elegante Höflichkeit und Objectivität, mit denen er Jahre lang geführt wurde, unterlag Berthollet seinem Gegner, dem die Arbeiten einer stets wachsenden Zahl ausgezeichneter Forscher zu Hülfe kamen.

Noch während dieses Streites war es dem speculativen Kopfe Dalton's gelungen, eine Hypothese zu finden, welche der von Berthollet bestrittenen constanten Zusammensetzung chemischer Verbindungen eine überraschend lichtvolle Erklärung verlieh. Es war die atomistische Hypothese, die seitdem die Grundlage des ganzen chemischen Lehrgebäudes geworden ist. Die Theorie, welche sich aus dieser Hypothese entwickelte, gab der Chemie eine ganz neue, ihr vollständig eigenthümliche Gestaltung. Die Bestimmung der Mischungs- oder Atomgewichte und der Verhältnisse, in denen dieselben zu Verbindungen zusammentreten, absorbirte für lange Zeit die Kraft der begabtesten Männer. Alle Erscheinungen, die sich nicht auf bestimmte Atomgewichtsverhältnisse zurückführen liessen, wurden, als nicht eigentlich chemisch, von den übrigen ausgesondert und häufig vernachlässigt. Die Chemiker verliessen damit die Brücke, die Berthollet zwischen den Schwesterwissenschaften, der Physik und Chemie, geschlagen; sie verfolgten die neue eigene Bahn, die zu so unendlich reichen Erfolgen führte, dass kaum je eine Wissenschaft in einem einzigen halben Jahrhundert solche Riesenschritte der Entwickelung gethan haben dürfte, wie die Chemie unserer Zeit sich rühmen kann.

Es war natürlich, dass bei dieser raschen Entwickelung der Wissenschaft in der neu eröffneten eigenthümlichen Richtung die von Berthollet versuchte, der physikalischen näher stehende Art der Forschung, fürs erste wenigstens, in den Hintergrund treten musste. Es geschah dies um so mehr, als dieselbe, zwar zufällig und keineswegs nothwendig, von Gesichtspunkten ausgegangen war, welche mit der

neuen atomistischen Lehre in geradem Widerspruche standen. Was Berthollet über die Abhängkeit der chemischen Erscheinungen von den äusseren physikalischen Verhältnissen und von den Eigenschaften der in Wechselwirkung tretenden Substanzen sowohl als auch der aus dieser Wirkung hervorgehenden Produkte gelehrt hatte, verblieb zwar der Wissenschaft; aber die Affinität selbst und die Art ihrer Wirkung war nicht mehr der Hauptzweck der Forschung; vielmehr interessirten vor allem die Produkte ihrer Wirkung. Nur insofern die Bedingungen auf die Entstehung neuer interessanter Verbindungen von Einfluss waren, pflegten sie Berücksichtigung zu finden. Ebenso wurde und wird vielfach noch heute den Eigenschaften der neu entdeckten Stoffe nur soweit einige Aufmerksamkeit geschenkt, als zur Charakterisirung und Identificirung derselben nothwendig erschien, obwohl wieder und wieder die ersten Autoritäten der Wissenschaft mahnten, die physikalische Seite der Forschung nicht zu vernachlässigen.

Es lässt sich nicht leugnen, durch die Annahme und Ausbildung der atomistischen Theorie wurde die Chemie der ihr so nahe verwandten Physik zunächst mehr und mehr entfremdet. Die Gebiete wurden schärfer gesondert; jede Disciplin ging auf dem ihrigen den eigenen Weg; die gemeinschaftlichen Grenzdistrikte blieben vielfach unbebaut, wenn nicht, wie es öfter geschah, die Chemie allein sich ihrer bemächtigte. Fast täglich zwar wurden neue Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Erscheinungen entdeckt; aber auch die grossartigsten Entdeckungen, welche die Anwendung physikalischer Methoden auf chemischem Gebiete hervorrief, konnten das gelockerte Band zwischen beiden Disciplinen nicht fester knüpfen, weil die Ziele beider verschieden geworden waren.

Den Chemikern lag es zunächst und vor allem ob, von den unzähligen Verbindungen, deren Möglichkeit die Atomtheorie voraussehen liess, eine möglichst grosse Zahl darzustellen, zu untersuchen und systematisch zu ordnen. Damit wurde die Chemie mehr und mehr zu einer beschreibenden Naturwissenchaft, in welcher allgemeine theoretische Spe-

culationen, wie sie Berthollet in den Vordergrund gestellt, nur in zweiter Linie Bedeutung behielten. Dieser Umschlag war nothwendig. Wie die Geologie die Mineralogie und Palaeontologie, wie die Physiologie der Pflanzen und Thiere die systematische Botanik und Zoologie und ausser diesen die Anatomie beider Reiche voraussetzt, wie überhaupt jede speculative Naturwissenschaft ein reiches und übersichtlich geordnetes Material verlangt, wenn sie sich nicht in leere unfruchtbare Phantasmen verlieren soll, so verlangt auch eine theoretische Chemie die genaue Kenntniss einer ausserordentlich grossen Zahl chemischer Verbindungen, ohne welche sie sehr bald Gefahr laufen würde auf den Sand zu gerathen. Nur nachdem durch die unermüdliche Anstrengung der scharfsinnigsten Forscher das ungeheure Material, das sich, je weiter man kam, stets höher zu thürmen schien, gesichtet und geordnet, konnte und kann daran gedacht werden, die Fundamente eines Baues zu legen, den vielleicht erst kommende Jahrhunderte ausbauen zu einer Theorie der Chemie, welche, wie jetzt die Theorie des Lichtes oder der Electricität, die Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im voraus berechnen lehrt.

Von diesem Ziele, dass Berthollet vorschwebte, ist auch heute noch die Chemie unendlich weit entfernt. Doch ist schon vieles geschehen, das uns Bürgschaft giebt, die Wissenschaft werde demselben dauernd und mit Erfolg entgegen streben. Die heutige Chemie gleicht der Pflanze, welche ihre Wurzeln im Boden ausbreitet und Nahrungsstoffe sammelt für das spätere rasche Emportreiben von Stengeln, Blüthen und Früchten. Das reiche Material, das die rasche Entwickelung der atomistischen Theorie geliefert hat, sichert der Chemie ihre dauernde Selbstständigkeit; sie wird nie mehr eine Dependenz, eine Unterabtheilung der Physik werden.

Wie aber kein Zweig des menschlichen Wissens sich nur nach einer Richtung entwickeln kann, ohne auch für die nebenliegenden fruchttragend zu wirken, so hat sich auch die systematische, die beschreibende Chemie nicht entwickeln können ohne dem theoretischen, speculativen Theile

der Wissenschaft reiche Nahrung zuzuführen. Die Chemiker haben fast alle erdenklichen physikalischen Hülfsmittel angewandt, um bekannte Stoffe zu zerlegen oder neue zu bilden; sie haben ausserdem die physikalischen Eigenschaften von etlichen tausend Substanzen mehr oder weniger vollständig erforscht, deren Kenntniss zur Classificirung derselben erforderlich schien. Dadurch sind viele neue und allgemeine Gesichtspunkte gewonnen worden für die Erkenntniss der Abhängigkeit sowohl der chemischen Erscheinungen von den physikalischen Bedingungen, unter denen sie eintreten, als auch der physikalischen Eigenschaften der Stoffe von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Wie wichtig und interressant aber auch diese Entdeckungen waren, keine der aus denselben hergeleiteten Theorien hat so rasch und sicher sich geltend gemacht, wie die Atomtheorie Daltons. Fast alle haben harte Kämpfe bestehen müssen, manche sind in denselben erlegen, andere haben erst nach mehreren Decennien die verdiente Anerkennung gefunden. Es ist gewiss ein sicheres Zeichen der gesunden Entwickelung unserer Wissenschaft, dass während die Erkenntniss der Thatsachen ausserordentlich rasch sich mehrte, die Verallgemeinerungen, welche sich aus denselben ziehen liessen, verhältnissmässig langsam anerkannt wurden. Auf einem Gebiete, auf dem fast täglich des Neuen soviel zu erwarten, läuft jede verallgemeinernde Idee Gefahr, nach wenig Schritten auf Thatsachen zu stossen, durch welche sie widerlegt oder wenigstens erheblich modificirt wird. Daher die Nothwendigkeit grosser Vorsicht. Hätte die Chemie jede auftauchende Theorie sofort anerkennen und aufnehmen wollen, so hätte sie leicht sich in ein Chaos verwandeln können, dem alle Uebersichtlichkeit verloren gegangen wäre.

Mit richtigem Takte diese Gefahr erkennend, sind die Chemiker unseres Jahrhunderts fast durchweg sehr vorsichtig gewesen, sowohl in der Aufstellung allgemeinerer Theorien, als namentlich in der Anerkennung des von einzelnen Forschern für berechtigt gehaltenen. Ja man kann eher behaupten, dass der Widerstand gegen solche Ver-

allgemeinerungen der Resultate zu gross, als dass er zu gering gewesen sei. Manche jetzt fast allgemein als vollkommen berechtigt anerkannte Theorien haben gegen sachlich sehr unbedeutende Hindernisse Jahrzehnde hindurch vergeblich kämpfen müssen. Erst nachdem dieser Kampf sie gekräftigt und sicherer begründet, sind sie angenommen worden. Andere wieder sind zwar ohne Kampf aber sehr langsam, wie sich die stützenden Thatsachen mehrten, zur Geltung gekommen, nachdem sie Anfangs wenig berücksichtigt worden. Nur einige wenige Theorien haben zeitweilig ein grösseres Ansehen genossen, als sie verdienten und dauernd zu behaupten im Stande waren.

Es war aber noch ein anderer Umstand fast die ganze erste Hälfte dieses Jahrhunderts hindurch der Entwickelung allgemeiner chemischer Theorien ausserordentlich hinderlich, der Zustand der Physik und deren Verhältniss zur Chemie. Es liegt in der Natur der Sache, dass eine Fundamentalhypothese, welche zur Erklärung der Eigenschaften der Materie dienen soll, nicht ausschliesslich auf das Gebiet der Chemie beschränkt bleiben kann, vielmehr der Uebereinstimmung mit den Grundbegriffen und allgemeinen Lehren der Physik und der direkten Bestätigung durch dieselben nicht entbehren kann. Die Physik aber war zu Anfang dieses Jahrhunderts, als die Chemie auf Grund der atomistischen Hypothese ihre neue glänzende Entwickelung begann, nicht im Stande, auf dieses Gebiet zu folgen. Wenn auch die Physiker in ihren Betrachtungen oft auf die kleinsten Theile der Materie zurückzugehen schienen, von Partikeln und Molekeln sprachen, von Poren und Interstitien, so legten sie ihren Rechnungen in Wirklichkeit doch meist die Annahme homogener, continuirlicher Massen zu Grunde und gingen nicht zurück auf die einzelnen Atome, ohne deren Annahme das chemische Lehrgebäude nicht mehr bestehen konnte.

Das einzige Gebiet, auf dem auch die Physiker direkt und wirklich auf die Wirkung der kleinsten Theile zurückgingen, war die Lehre von der Wärme; und gerade hier war dieses Zurückgehen nur die Folge einer Ansicht, welche der Entwickelung der theoretischen Chemie ausserordentlich

hinderlich gewesen ist und in derselben viel Verwirrung erzeugt hat, der Ansicht von der Existenz eines Wärmestoffes.

Zwar hatte schon 1798 Rumford*) schlagend nachgewiesen, dass Wärme nichts anderes als eine Form der Bewegung sein könne; aber der allgemeinen Annahme dieser Lehre stand die damals noch geltende Newton'sche Emanationstheorie des Lichtes entgegen. Selbst Humphry Davy, der sich sofort zu Rumford's Ansicht bekannte und dieselbe durch elegante und überzeugende Versuche bestätigte**), erklärte gleichwohl sich für Newtons Lehre und gegen die von Hooke, Huyghens und Euler aufgestellte und vertheidigte Undulationstheorie***). Erst nachdem letztere, was Thomas Young und Wollaston vergeblich versucht hatten, durch Fresnel zur Geltung gekommen, und durch Poisson, der jetzt, statt ein continuirliches elastisches Medium anzunehmen, von der Voraussetzung discreter Aethertheilchen ausging, mit der mathematischen Theorie in Einklang gebracht worden, war der Boden für die seitdem so glänzend entwickelte mechanische Wärmetheorie bereitet, und damit ein neuer Vereinigungspunkt chemischer und physikalischer Theorien gewonnen.

Einer umfassenden, ganz allgemeinen chemischen Theorie fehlt allerdings auch jetzt noch eine der wesentlichsten Voraussetzungen, eine solche Theorie der Elektricität nämlich, welche den Zusammenhang der elektrischen Erscheinungen mit Licht und Wärme einerseits und andererseits mit den

---

*) Lond Phil. Trans. abridged, vol. XVIII p. 278: An Inquiry concerning the source of Heat excitet by Friction; by Benjamin Count of Rumford. (From Vol. LXXXVIII for 1798 p. 80). In dieser Abhandlung sagt R. S. 286:

„— aud it appears to me to be extremely difficult, if not quite im„possible, to form any distinet idea of any thinig, capable of being „excited, aud communicated, in the manner the heat was excited, aud „communicated in these experiments, except it be motion."

**) Researches on Heat, Light aud Respiration in Dr. Boddoes West Country Contributions. (Vergl. Joule, Phil. Trans. f. 1850 Part. I p. 61 ff.); ferner: Elements of chemical philosophy, Div. I Chap. V Collect. Works 1840 Vol. IV p. 66.

***) Elements of chemical philosophy. Div. II Chap. IV. Coll. Works Vol. IV p. 157.

chemischen Kräften aus einem einheitlichen Gesichtspunkte übersehen und zusammenfassen liesse. Aber der gegenwärtige Stand der mechanischen Wärmetheorie, namentlich der aus derselben in neuerer Zeit hervorgegangenen Theorien der Molekularphysik, so wie andererseits die eleganten, und umfassenden Ansichten, zu denen die Chemiker über die Constitution der chemischen Verbindungen gelangt sind, lassen auch ohne die Beihülfe einer Theorie der Elektricität aus der Wechselwirkung der Physik und Chemie schon jezt erfreuliche Resultate hoffen.

Das gegenseitige Verhältniss beider Disciplinen ist indessen augenblicklich keinesweges derart, dass diese Wechselwirkung in nur einigermassen ausgedehnter Weise ohne weiteres eintreten könnte. Beide befinden sich in fast vollständig getrennten Händen. Die Physik zwar dürfte schon jezt manche der Mittel besitzen, welche zu einer sowohl die chemischen als die physikalischen Molekularwirkungen umfassenden Theorie führen können; auch dürften die Methoden der Mathematik hinreichend entwickelt sein, um der Speculation, wenn nöthig, mit Erfolg hülfreiche Hand leisten zu können, sobald die Erscheinungen logisch analysirt und in glücklich gewählten Hypothesen die Ausgangspunkte der zu entwickelnden Theorieen gefunden sein werden. Aber das empirische Material, das diese Theorien unter einheitliche Gesichtspunkte bringen und logisch zusammenfassen sollen, ist für den Physiker fast unzugänglich, jedenfalls nur durch ein sehr ins einzelne gehendes, umfassendes Studium der modernen Chemie zu erreichen.

Der nothwendige Entwickelungsgang der Chemie brachte es mit sich, dass jeder theoretische Gesichtspunkt aus einer grossen Zahl oft ganz zerstreuter Einzelheiten abstrahirt werden musste. Dazu kam, dass das Gefühl der Unsicherheit oder der Zweifel an dem Werthe theoretischer Betrachtungen überhaupt oft Veranlassung wurde, dass man die Speculationen über Ursache und Wesen der Erscheinungen meist nur beiläufig und andeutungsweise, ja oft gar nicht direkt aussprach, sondern dem Leser überliess, dieselben zu abstrahiren. Zudem sind die widersprechendsten Ansichten

aufgestellt, und selten die unhaltbar gewordenen ausdrücklich zurückgenommen worden. Welche Theorien anerkannt, welche verloren sind, das steht fast nur in dem Urtheil der jezt lebenden Chemiker und nur ausnahms- und bruchstückweise in ihren Werken geschrieben. Wer nur die Literatur betrachtet, könnte leicht die Verschiedenheit der Ansichten für grösser halten, als sie in Wirklichkeit ist. Diese Verschiedenheit ist in der That in allen wesentlichen Dingen nicht mehr sehr gross.

Der Kampf um die systematische Ordnung des chemischen Lehrgebäudes scheint für längere Zeit hinaus beendet zu sein. Die Decennien hindurch in der verschiedensten Form so heftig discutirte Frage, ob die Eigenschaften der chemischen Verbindungen wesentlich von der Natur oder vielmehr von der Anordnung der constituirenden Atome bedingt werde, ist erledigt, nachdem beiden Parteien ihr Recht geworden. Die chemischen Zeichen und Formeln, welche bis vor wenig Jahren so häufig in den Vordergrund traten, sie beginnen mit Gleichgültigkeit betrachtet zu werden, seit, was man durch dieselben symbolisch und unbestimmt, ja manchmal sogar unbewusst und unklar auszudrücken suchte, sich in klare Worte fassen und unter bestimmte Begriffe bringen lässt. Das Dogma von der Unmöglichkeit die atomistische Constitution der Stoffe zu erkennen, das im Herzen vielleicht nie auch nur ein einziger Chemiker wirklich anerkannt, das aber gerade die speculativsten Köpfe zur wirksamen Unterstützung ihrer Polemik fort und fort aufgestellt haben, ist gefallen; es hat keine Macht, kein Ansehen mehr. Wir wissen sehr vieles schon über das Verhalten der Atome in den Verbindungen; wir werden noch sehr viel mehr erfahren, und die Statik und Mechanik der Atome wird einst die Krone der gegenwärtigen Entwickelung der Chemie sein. Sie wird aus einheitlichem Gesichtspunkte kommenden Jahrhunderten die Gründe und Ursachen der Unzahl von Erscheinungen darlegen, welche wir jetzt nur empirisch zusammenzufassen vermögen.

Die schwachen Anfänge einer solchen Theorie sind aber nicht nur über das ganze Gebiet der Wissenschaft

zerstreut, sie sind auch noch in die mannigfaltigsten, heterogensten Formen eingekleidet. Der augenblickliche Zustand der Chemie gleicht einem Schlachtfelde nach dem entscheidenden Tage. Die ins Gefecht geführten Schaaren sind gelichtet, zum Theil zersprengt und wieder buntscheckig vereinigt; genommene oder verlassene, so wie viele behauptete Positionen sind noch bedeckt mit den Trümmern unbrauchbar gewordener Waffen und Geräthe. Es wird einiger Zeit der Ruhe bedürfen, ehe das brauchbare vom zerstörten gesondert und das überlebende gleichförmig gekleidet und geordnet sein wird. Mancher Feldherr wird vielleicht nur ungern die jetzt überflüssig gewordenen Schanzen und Brustwehren abtragen sehen, die ihm zu siegreichen Erfolgen verhalfen. Die Chemie wird noch längere Zeit, auch wo keine Meinungsverschiedenheit mehr besteht, das Gepräge der verschiedenen früher einander schroff entgegengesetzten Ansichten tragen, und erst künftigen Generationen wird es vorbehalten sein, dort gleichförmige Ackerfurchen zu ziehen, wo vor wenigen Jahren noch die Geister im erbitterten Kampfe auf einander platzten.

Ist zwar der Kampf ganz innerhalb der Grenzen des chemischen Heerlagers ausgefochten worden, so ist doch zu den übrigen Naturforschern soviel Kunde von demselben gelangt, dass ein lebhaftes Interesse für die Resultate desselben geweckt worden. Vielleicht ist dieses Interesse um so grösser, je schwieriger es für den nicht chemischen Naturforscher ist, eine lohnende Uebersicht des Gegenstandes zu gewinnen. Wir Chemiker hören daher vielfach von den Vertretern der verschiedensten naturwissenschaftlichen Disciplinen den Wunsch nach einer etwas näheren Einsicht in die modernen chemischen Theorien zugleich mit der Klage aussprechen, dass eine solche gegenwärtig ein nicht zu bewältigendes Specialstudium voraussetze.

Dieser vielfach gehörte Wunsch ist mir die wesentlichste Veranlassung gewesen, dass ich den Versuch wage, die anscheinend best begründeten Theile der gegenwärtig geltenden chemischen Hypothesen und Theorien, ihres specifisch chemischen Gewandes möglichst entkleidet, darzustellen und

dadurch dieselben auch einem weiteren Kreise leichter zugänglich zu machen.

Vielleicht ist eine solche Zusammenstellung der verschiedenen, im Laufe der Zeiten zur Geltung gekommenen Ansichten und Betrachtungen auch den Chemikern nicht ganz unwillkommen. Manchem unter ihnen werden vielleicht diese Theorien im organischen Zusammenhange mehr Interesse bieten, als er den zerstreuten und isolirten zu schenken sich berechtigt hielt.

Ich habe mich bemüht im folgenden sine ira et studio diejenigen älteren und neueren theoretischen Resultate der Chemie übersichtlich zusammenzustellen, welche schon jetzt zu einer gewissen Abrundung und inneren Uebereinstimmung gelangt zu sein scheinen und darum geeignet sein dürften, eine besondere Einsicht in die Bedingungen des Gleichgewichts der kleinsten Theile der Elemente sowohl wie der Verbindungen zu gewähren. Ich hoffe, dass es mir gelungen sein möchte, diese Darstellung möglichst frei zu halten von vorgefassten Meinungen, die nur zu oft das Urtheil über die Zulässigkeit einer Folgerung getrübt haben und noch trüben.

Neues wird der Chemiker in der Sache kaum finden, und auch in der Darstellung höchstens eine etwas grössere Bestimmtheit, als bisher üblich und vielleicht räthlich war. Enthalten diese Mittheilungen dennoch etwas für die Wissenschaft verwendbares, so ist dieses nicht mehr mein Verdienst als das mancher meiner Freunde und Fachgenossen, mit denen ich den Gegenstand vielfach besprochen habe.

---

§ 1.

Jede Theorie, welche dem gegenwärtigen Stande der speculativen Naturwissenschaft genügen will, muss von der Hypothese ausgehen, dass die Materie aus discreten Massentheilen bestehe. Nur aus dieser Hypothese lassen sich die

beachteten Erscheinungen als nothwendige Consequenzen ableiten. Dieser Satz dürfte unter den Physikern wie Chemikern allgemein anerkannt sein. Viele der Gründe, welche uns zu dieser, für die Entwickelung der mathematisch-physikalischen Theorien bekanntlich meist sehr unbequemen Annahme discreter Massentheilchen zwingen, sind vor einigen Jahren von Fechner ausführlich dargelegt worden*). Es würde nicht schwer sein, durch weiteres Eingehen auf Specialitäten die Zahl derselben nicht unerheblich zu vermehren. Hier mag es genügen, daran zu erinnern, dass in der Chemie sofort jede Möglichkeit einer Theorie, ja aller concreten Vorstellung aufhören würde, wollte man die Atomistik fallen lassen.

Wir gehen demnach hier von der Vorstellung aus, die Materie bestehe aus discreten Theilchen, aus Atomen, deren wir, abgesehen vom Lichtaether, so viele verschiedene Arten annehmen, als es heterogene einfache Stoffe, sogenannte chemische Elemente giebt. Ob diese traditionell „Atome“ genannten Theilchen wirkliche *ἄτομοι*, wirklich absolut untheilbar sind, ist uns ganz gleichgültig und nicht einmal wahrscheinlich. Constatiren aber müssen wir, und das genügt uns, dass wir sie vor der Hand nicht weiter zu theilen vermögen. Mag man in Zukunft die Theilung bewerkstelligen lernen oder nicht, auf unseren hier zu besprechenden Gegenstand ist dies ohne Einfluss.

§ 2.

Die Aufstellung und Annahme der chemischen Atomenlehre ist bekanntlich eine Folge der Beobachtung, dass die Vereinigung chemisch verschiedener Grundstoffe zu neuen Körpern stets in bestimmten Gewichtsverhältnissen, nach sogenannten „Mischungsgewichten“ oder „stöchiometrischen Quantitäten“ geschieht, so dass, wenn M, M_1, M_2. etc. die unter allen Verhältnissen unwandelbaren Mischungsgewichte verschiedener Grundstoffe bezeichnen, die Zusammensetzung

---

*) Ueber die physikalische und philosophische Atomenlehre von G. Th. Fechner, Leipzig 1855.

jeder chemischen Verbindung sich darstellen lässt durch einen Ausdruck der Form

$$n M + n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots ,$$

wo n, n_1, n_2 ... ganze Zahlen bedeuten, die in verschiedenen Fällen verschiedene Werthe haben können.

Diese Thatsache erklärt Dalton's atomistische Lehre durch die Annahme chemischer Atome, welche, indem sie in verschiedener Zahl und Art zu Gruppen sich zusammenlagern, die kleinsten Theile derjenigen Stoffe bilden, welche wir als chemische Verbindungen bezeichnen. Diese Atomgruppen, deren Zusammensetzung und innere Anordnung als charakteristisch für die einzelnen Verbindungen angesehen wird, bezeichnet man jetzt gewöhnlich mit dem Namen der Moleküle oder Molekeln.

Durch die Einführung dieser atomistischen Hypothese hat die chemische Statik und Mechanik, unmittelbar nachdem Berthollet diese Disciplin zu gründen unternahm, die wesentlichste Aenderung erfahren; sie ist zur Lehre vom Gleichgewicht und der Bewegung der Atome und Molekeln umgewandelt worden.

§ 3.

Für diese aber ist es vor allem nothwendig und wesentlich, diejenigen Grössen, um deren Gleichgewicht und Bewegung es sich handelt, die Atome und Molekeln selbst zu kennen. Es ist also die Bestimmung der Masse, des Gewichtes der Atome eine der ersten Aufgaben der atomistischen Chemie geworden.

Da sich aber die absolute Grösse der Atome, bis jetz wenigstens, der Bestimmung entzieht, so hat man sich, wie bekannt, mit der Kenntniss ihrer relativen Grösse begnügen müssen und auch begnügen können. Man drückt die Gewichte aller verschiedenen Atome aus durch das eines beliebig gewählten, und zwar in neuerer Zeit gewöhnlich durch das schon von Dalton zur Einheit genommene Gewicht eines Wasserstoffatomes, das man, als das kleinste von allen, der Einheit gleich setzt, während früher nach

Berzelius' Vorgange die Atomgewichte auf das des Sauerstoffes bezogen wurden, das man = 100, = 10 oder = 1 setzte.

Für die durch eine solche conventionelle Einheit ausgedrückten Gewichte der Atome hat bekanntlich Berzelius die Anfangsbuchstaben der Namen der verschiedenen Elemente als ausserordentlich bequeme Symbole in die Wissenschaft eingeführt.

Aber auch diese Bestimmung der relativen Atomgrösse ist nicht so unmittelbar ausführbar. Sie gründet sich bekanntlich in erster Linie auf die empirische Erforschung der Mischungsgewichte, der Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die verschiedenen Stoffe vereinigen. Da uns aber unsere Analysen und Synthesen nur die relativen Mengen der Bestandtheile einer Verbindung, nicht aber zugleich die Anzahl von Atomen (die Grössen n, n_1, n_2 etc. in obigem Ausdrucke), welche mit einander verbunden sind, angeben, so bleibt es a priori zweifelhaft, ob das gefundene Mischungsgewicht einem oder mehreren Atomen entspricht und proportional ist.

Demgemäss sind auch den Atomgewichten vieler, um nicht zu sagen fast aller Grundstoffe zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Werthe beigelegt worden. Ja, man hat sogar die sichere Bestimmung der relativen Atomgewichte öfter für eine unlösbare Aufgabe erklärt und demgemäss, statt der mehr oder weniger hypothetisch bleibenden Atomgewichte, den rein empirischen Begriff der sogenannten Aequivalentgewichte in die Wissenschaft eingeführt. In neuerer Zeit ist man indess wieder auf die Atomgewichte im ursprünglichen Sinne zurückgekommen.

§ 4.

Das Atomgewicht steht zwar in naher Beziehung zu fast allen Eigenschaften der betreffenden Substanz, und man hat seit der Aufstellung der atomistischen Theorie vielfach versucht, aus diesen Beziehungen die relative Masse der Atome abzuleiten, aber erst in neuester Zeit

scheint dieses mit Sicherheit möglich geworden zu sein! Die höchst wichtigen Hülfsmittel, durch welche diese Sicherheit erreicht worden, sind die Bestimmung der Dichte im Gaszustande in erster Linie und, in Verbindung mit dieser, die der Wärmecapacität, zweier Grössen, deren Beziehungen zu den chemischen Einheiten bekanntlich schon seit den beiden ersten Decennien dieses Jahrhunderts durch Gay-Lüssac (1808) und durch Dulong und Petit (1819) in die Wissenschaft eingeführt sind, deren Tragweite und Anwendbarkeit aber erst in den letzt verflossenen Jahren vollkommen richtig gewürdigt zu sein scheinen.

§ 5.

Nach Gay-Lüssac's Entdeckung*) sind die Dichtigkeiten verschiedener Gase, chemisch einfacher sowohl als zusammengesetzter, wenn dieselben bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemessen werden, proportional ihren empirisch gefundenen Mischungsgewichten oder einfachen rationalen Vielfachen derselben. Wenn zwei Gase chemisch auf einander einwirken, so sind die sich verbindenden oder wechselseitig zersetzenden Volumina (Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt**) entweder gleich, oder sie stehen in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander; und ebenso zeigt das Produkt der Verbindung oder Zersetzung, wenn es gasförmig erhalten werden kann, stets ein einfaches rationales Verhältniss seines Gasvolumens zu den Räumen, welche die Stoffe, aus denen es entstand, vor der Zersetzung oder Verbindung im Gaszustande erfüllten.

Nach der Dalton'schen Atomtheorie und den Erfahrungen, auf welche sich dieselbe gründet, ist aber jede chemische Verbindung oder Zersetzung eine Wechselwirkung zwischen einer endlichen, meist geringen Anzahl von Atomen.

---

*) Mèm. d'Arcueil T. II.

**) Wie im folgenden immer geschehen soll, auch wo es nicht ausdrücklich bemerkt wird.

Demgemäss folgt aus der Gay-Lüssac'schen Entdeckung, dass die Anzahl der Atome, welche in einem bestimmten Volum irgend einer gasförmigen Substanz enthalten sind, in einfachem rationalem Verhältnisse stehe zu der Anzahl von Atomen, welche bei demselben Drucke und derselben Temperatur ein gleicher Raumtheil jedes beliebigen anderen Gases enthält. Es bleibt aber der absolute Zahlenwerth dieses Verhältnisses zunächst vollständig unbestimmt. Nothwendige Consequenz der Atomenlehre und der Gay-Lüssac'schen Entdeckung ist nur der Satz, dass wenn irgend ein Gas x Atome in einem Raumtheile enthält, ein zweites im gleichen Raume n.x oder $\frac{x}{n}$ enthalten muss, wo n eine ganze, meist nicht sehr grosse Zahl bedeutet. Ueber den absoluten Werth von n lässt sich nur durch neue in die Theorie eingeführte Hypothesen eine Bestimmung treffen.

§ 6.

Als „nächstliegende und, wie es scheine, einzig zulässige Hypothese", welche man über diesen Punkt sich bilden könne, stellte schon 1811 Amadeo Avogadro*) eine Ansicht auf, zu welcher sich gegenwärtig wohl die Mehrzahl der Chemiker bekennen dürfte. Avogadro nahm an, dass die Anzahl der Theilchen, in welche sich eine Substanz beim Uebergange in den Gaszustand auflöse, in gleichen Raumtheilen aller Gase ohne Ausnahme gleich gross sei, Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt. Avogadro nannte diese kleinsten Theile molécules intégrantes oder constituantes und definirte sie als diejenigen Massentheilchen, welche soweit von einander entfernt seien, dass sie keine wechselseitige Anziehung mehr auf einander ausübten, vielmehr nur der repulsiven Wirkung der Wärme folgten. Avogadro sprach die Ansicht aus, dass nur die Annahme einer g l e i c h e n Anzahl solcher Theilchen, Moleküle oder

---

*) Essai d'une manière de déterminer les masses ralatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons; par A. Avogadro. Journ. de phys. etc. par Delamétherie T. 73 juillet 1811 p. 58—76.

Molekeln, in gleichen Räumen verschiedener Gase geeignet erscheine, das gleichartige Verhalten aller gasförmigen Substanzen gegen Druck, Temperatur u. s. w. genügend zu erklären.

Es ist lange Zeit so gut wie unberücksichtigt geblieben, dass Avogadro diese Hypothese ausdrücklich auf alle Gase ohne Ausnahme angewendet wissen wollte. Bis in die neuere Zeit pflegte man sie nur auf die sogenannten Elementarstoffe einerseits, und da auch nicht consequent, und andererseits auf die Verbindungen derselben anzuwenden, nicht aber mit Avogadro anzunehmen, dass zwischen einfachen und zusammengesetzten Stoffen in dieser Hinsicht kein Unterschied bestehe. Und doch hatte schon Avogadro die einzige dieser Annahme scheinbar entgegenstehende Schwierigkeit auf eine ebenso elegante als glückliche Art beseitigt.

§ 7.

Diese Schwierigkeit rührte nur daher, dass man von vornherein geneigt sein konnte, die in Rede stehenden Gastheilchen, die Molekeln, mit den chemischen Atomen zu identificiren; wozu keinerlei Grund vorhanden ist. Avogadro beseitigte diese Schwierigkeit einfach dadurch, dass er die Nichtidentität geradezu aussprach und vielmehr annahm die Molekel sei eine durch chemische Wirkung theilbare Masse, deren Grenze der Theilbarkeit durch Beobachtung ermittelt werden könne. Er betrachtete die Molekeln als Gruppen von mehreren einzelnen Atomen (molécules élémentaires), die durch wechselseitige Anziehung zu einer Verbindung vereinigt seien.

In der That hat diese Ansicht durchaus nichts widersinniges, da die Annahme einer wechselseitigen Anziehung, einer Cohaesion oder Molekularattraction auch zwischen gleichartigen Massentheilen in der Chemie wie in der Physik nicht zu vermeiden sein dürfte.

Avogadro führte seine Ansicht an allen damals bekannten Beispielen von Verbindungen und Zersetzungen gasförmiger Substanzen ausführlich durch. Er wies darauf hin,

dass unter den bekannteren gasförmigen Verbindungen keine gefunden werde, bei deren Entstehung nicht das Volumen desjenigen Elementarbestandtheiles, der sich mit einem gleichen oder mehrfachen Volumen des anderen verbinde, verdoppelt werde.*) Es sei auch wohl der Fall möglich, dass die Verbindung das vierfache Volumen des einen Bestandtheiles einnehme. Für den ersteren Fall zieht er aus seiner Hypothese die nothwendige Folgerung, dass die Molekel jenes Bestandtheiles sich in zwei Theile gespalten haben müsse; jede Molekel der Verbindung enthalte also nur je die Hälfte einer Molekel jenes Elementarstoffes. Für den andern Fall würde sich eine Theilung der Molekel in Viertel ergeben.

§ 8.

Auf S. 70 und 71 seiner Abhandlung z. B. bespricht er die Enstehung der Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. Ein Raumtheil Chlor verbindet sich mit einem Raumtheile Wasserstoff zu zwei Raumtheilen Salzsäuregas. Sollen nun alle drei Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, so sind nach der Verbindung zweimal so viele Molekeln Salzsäure vorhanden als vorher Molekeln Wasserstoff oder Chlor vorhanden waren, folglich kann jede Molekel der Verbindung nur je eine halbe Molekel jedes Bestandtheiles enthalten. Demnach besteht jede Molekel des Chlores wie des Wasserstoffes aus mindestens zwei Atomen.

Ebenso zeigt er S. 61 (Note), dass die Molekel des Wassers entstehe aus einer halben Molekel Sauerstoff und einer ganzen oder zwei halben Molekeln Wasserstoff; und in derselben Weise bespricht er die Zusammensetzung aller übrigen damals bekannten Gase.

§ 9.

Im Jahre 1814 veröffentlichte auch Ampère eine Ab-

*) Später sind auch einige Fälle von Verbindungen ohne diese Verdoppelung des Volumens bekannt geworden.

handlung*), in welcher er ähnliche Gesichtspunkte aufstellte, wie Avogadro gethan, und namentlich versuchte, über die Zahl und die Gruppirung der die Molekeln†) verschiedener Stoffe bildenden elementaren Atome††) bestimmte Vorstellungen zu gewinnen. Andeutungsweise hatte etwas früher auch H. Davy**) sich mit der Ansicht geneigt erklärt, dass die Atome zunächst zu regelmässig gestalteten Gruppen zusammenträten und aus diesen Gruppen als elementare Theilchen die Körper zusammengesetzt seien.

§ 10.

Alle diese Ansichten und Betrachtungen erregten allerdings sofort die Aufmerksamkeit, aber es gelang ihren Verfechtern nicht, denselben volle Anerkennung und allgemeine Annahme zu verschaffen. Es erging diesen Hypothesen und Theorien wie vielen anderen, ebenso berechtigten. „Der erste Versuch zu generalisiren glückt selten; die Speculation greift der Erfahrung vor, indem diese nicht so rasch zu folgen vermag.“***)

Einerseits war die Aufnahme der Avogadro'schen Hypothese und der aus derselben entwickelten Theorie zu jener Zeit noch kein dringendes Bedürfniss der Wissenschaft und andererseits reichte das damals bekannnte Material nicht aus, um eine einigermassen weitgreifende Anwendung derselben zu gestatten. Es versuchte daher schon Avogadro die an gasförmigen Stoffen gewonnenen Resultate auf solche zu übertragen, über deren Dichtigkeit im Gaszustande keinerlei Beobachtungen vorlagen. Dadurch aber wurde eine Quelle grosser Unsicherheit in die neue Theorie ein-

---

*) Lettre de M. Ampère a M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. Annal. de chim. T. 90 p. 43.

†) bei Ampère „particules“.

††) „molécules.“

**) Elements of chemical philosophy, Div. I Ch. VI Ausg. v. 1812 p. 124; Collect. Works 1840 vol. IV p. 90.

***) Berzelius, Jahresber. Nr. 11 f. 1830 S. 213.

geführt, die deren Werth in den Augen der Chemiker, wie es scheint, mehr herabsetzte, als vielleicht ohne diese versuchten Erweiterungen geschehen wäre.

Erst die reiche Entwickelung der organischen Chemie und namentlich die Kenntniss der Gas- oder Dampfdichte auch solcher Substanzen, welche nur bei höherer Temperatur in den gasförmigen Aggregatzustand übergehen, machte fast ein halbes Jahrhundert nach Aufstellung der Hypothese Avogadro's das Bedürfniss fühlbar nach einer consequenten und allgemeinen Durchführung dieser Hypothese und der auf dieselbe gegründeten Theorie. Es ist besonders das Verdienst von Gerhardt und Laurent für diese Durchführung mit Erfolg gekämpft zu haben. Die Gründe aber, durch welche diese und andre für die Avogadro'sche Hypothese eintretende Forscher vor allem geleitet wurden, waren wesentlich verschieden von denen Avogadro's; sie waren durchweg hergenommen aus dem Verhalten der verschiedensten Substanzen bei chemischen Zersetzungen und Verbindungen. Die Avogadro'sche Hypothese fand darum Aufnahme, weil nur die durch sie bestimmte Molekulargrösse geeignet erschien, einer theoretischen Betrachtung der verschiedensten chemischen Umsetzungen als Grundlage zu dienen, und besonders weil diese Hypothese zwischen den sogenannten Elementen und deren Verbindungen, indem sie jene als Verbindungen unter sich gleichartiger, diese als Verbindungen ungleichartiger Atome betrachtete, eine Analogie herstellte, welche später auch in vielen anderen Dingen hervortrat.

Es ist aber gewiss ein gewichtiges Zeichen für die Nothwendigkeit der Annahme dieser Hypothese, dass während der Streit über dieselbe die Chemiker auf das lebhafteste bewegte, gleichzeitig und unabhängig, ja damals ganz unbekannt mit jenem Streite*), Clausius**) aus rein physikalischen, der mechanischen Wärmetheorie entnommenen Gründen dieselbe Hypothese als nothwendig erkannte.

---

*) s. Pogg. Ann. 1858 Bd. 103 S. 645.

**) Pogg. Ann. 1857 Bd. 100 S. 369.

§ 11.

Von den zahlreichen von chemischen Thatsachen hergenommenen Gründen, welche für diese Hypothese sprechen und auf ihre Einführung wesentlichen Einfluss geübt haben, wollen wir hier nur den einen hervorheben, dass die Annahme, die Molekeln der sogenannten einfachen Stoffe seien Verbindungen mehrerer Atome, einzig im Stande ist, die auffallenden Erscheinungen des Status nascendi auf schlagende Weise zu erklären. Ohne diese Annahme würde es schwer zu begreifen sein, warum Elemente, die im sogenannten freien Zustande nur schwache Verwandschaften zeigen, im Status nascendi so sehr viel leichter Verbindungen eingehen. Solches ist aber sofort klar, wenn wir annehmen, im sogenannten freien Zustande seien die Atome zu regelmässigen Gruppen, zu Molekeln, mit einander verbunden, im Entstehungszustande aber die einzelnen Atome isolirt. In ersterem ist also, bevor ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, die Kraft zu überwinden, durch welche es in der Verbindung mit den übrigen festgehalten wird; bei letzterem, dem Status nascendi, ist kein solches Hinderniss vorhanden; die Atome werden also viel leichter Verbindungen eingehen.

Aehnlich zwingenden Thatsachen begegnet man auf jedem Schritte beim Specialstudium der Chemie. An der Aufzählung aber der speciell chemischen Gründe, welche für diese und andere im folgenden entwickelte Hypothesen sprechen, hindert uns schon der Raum und das Bestreben, hier die Voraussetzung weitgehender chemischer Specialkenntnisse möglichst zu vermeiden. Ich verweise daher bezüglich dieser Punkte besonders auf den 4. Theil von Gerhardt's „Traité de Chimie organiqué,“ (Paris, Firmin Didot, Frères 1853—1856), auf Laurent's schneidend kritische Schrift „Méthode de chimie“ (Paris, Mallet-Bachelier 1854), auf die elegante Entwickelung der modernen Anschauungen in Kekulé's „Lehrbuch der organischen Chemie“ (Erlangen, F. Enke, 1859—64) und auf die ganz neuerdings erschienene zweite Auflage von H. Kopp's Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie (Braunschweig,

Vieweg 1863, das die vollständigste, übersichtlichste und objectivste, der bis jetzt erschienenen Darstellungen der Theorien und Erfahrungen bietet, zu welchen die Entwickelung der theoretischen Chemie geführt hat.

Die in diesen Werken und zahlreichen älteren oder neueren Aufsätzen gleicher Tendenz dargelegten Argumente sind es gewesen, welche die neuen Theorien in die Chemie einführten.

Sie wirkten namentlich durch ihre grosse Zahl und innere Uebereinstimmung. Demgemäss ist auch die Aufnahme der Avogadro'schen Hypothese über die Molekulargrösse nur allmählich erfolgt; dieselbe fand um so mehr Anklang, je mehr sich die Thatsachen häuften, welche sich aus derselben einfach und ungezwungen erklärten.

§ 12.

Wir wollen hier nicht die wirklich stattgefundene Entwickelung reproduciren, sondern für die Avogadro'sche Hypothese nur einige der allgemeineren, mehr physikalischen Gründe anführen, welche an den angeführten Schriften entweder nicht aufgeführt oder doch sehr in den Hintergrund gedrängt sind. Die Chemiker betrachten die Avogadro'sche Annahme in der Regel als eine rein willkürliche, die man, an und für sich, ebensogut verwerfen als annehmen könne. Nur durch die hinzutretenden Gründe, welche sich aus den verschiedensten chemischen Reactionen herleiten, haben sie sich für die Anerkennung der Hypothese gewinnen lassen. Es ist aber auch, ganz abgesehen von diesen Gründen, vom rein physikalischen Gesichtspunkte aus, sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, die bekannten Thatsachen ohne die Avogadro'sche Hypothese unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Diese Schwierigkeit bleibt dieselbe, welche Ansicht man auch über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes haben möge.

Bereits Avogadro, der wie der grösste Theil seiner Zeitgenossen noch der Lehre von der Substanzialität der Wärme anhing und demnach die Ausdehnung der Gase aus der zwischen den Wärmehüllen der einzelnen Molekeln wirk-

samen Abstossung erklärte, zeigte diese Schwierigkeit, indem er a. a. O. p. 58 schrieb: „En effet si l'on supposait que le nombre des molécules dans un volume donné fût différent pour différens gas, il ne serait guère possible de concevoir que la loi qui présideroit à la distance des molécules, put donner, en tout cas, des rapports aussi simples ques les faits que nous venons de citer, nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules."

In der That, geht man von der Ansicht aus, ein Gas bilde ein System von Massentheilchen, durch deren gegenseitige Abstossung das Ausdehnungsbestreben hervorgebracht werde, so erscheinen die empirisch gefundenen Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur, das Mariotte'schen Gesetz und das Gay-Lüssac'sche über die Aenderung von Druck oder Volumen mit der Temperatur, nur begreiflich, wenn man Avogadro's Ansicht annimmt, dass bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur alle Gase eine gleiche Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen enthalten, während die ausser dieser noch einzig mögliche Annahme, eine Gruppe von Gasen enthielte, bei Gleichheit des Druckes und der Temperatur, gerade so viele, eine andre genau doppelt soviele Molekeln, eine dritte genau die dreifache Anzahl etc. im gleichen Volumen, wie z. B. der Wasserstoff oder irgend ein anderes Gas enthalte, absolut keinen Anhaltspunkt bietet zu erklären, warum gerade bei diesen Zahlenverhältnissen das Ausdehnungsbestreben und dessen Aenderungen mit der Temperatur und der Aenderung des Volumens für alle diese Gase das gleiche sei.

§ 13.

Aber es ist nicht nöthig auf diese Verhältnisse näher einzugehen, da die Ansicht nicht haltbar ist, das Ausdehnungsbestreben der Gase werde hervorgebracht durch eine zwischen den Molekeln thätige Repulsivkraft. Es haben nämlich die Versuche, welche zur Prüfung der mechanischen Wärmetheorie und zur Bestimmung der in derselben vorkommenden Constanten ausgeführt wurden, ergeben, dass bei den Volumsänderungen der Gase nur eine kaum merk-

liche innere Arbeit gethan wird, und zwar eine um so geringere, je näher das Gas dem Zustande eines ideellen permanenten Gases kommt. Die geringe Arbeit aber, welche die Beobachtungen ergeben haben, besteht in der Ueberwindung eines Hindernisses für die Ausdehnung, also einer geringen Anziehung, nicht einer Abstossung der Molekeln untereinander. Es kann daher die freiwillige Ausdehnung der Gase nicht herrühren von einer wechselseitigen Abstossung der Molekeln.

Vielmehr scheinen die bis jetzt bekannten Thatsachen über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes nur die Ansicht zuzulassen, auf welche Clausius im Laufe der letzten Jahre*) eine so umfassende Theorie gegründet hat. Derselbe geht bekanntlich aus von der alten, aber seit Anfang dieses Jahrhunderts fast ganz in Vergessenheit gerathenen Hypothese**), dass der Uebergang in den gasförmigen Zustand und das Wesen des letzteren darin bestehe, dass die in Form von Wärme den Körpern zugeführte innere Bewegung eine solche Heftigkeit erreicht, dass die einzelnen Molekeln über die Wirkungssphären ihrer Nachbarn hinaus sich bewegen, nun nicht mehr durch die Anziehungen der letzteren zurückgehalten werden und daher mit der einmal erlangten Geschwindigkeit geradlinig den Raum durcheilen, bis sie auf ein Hinderniss stossen, von dem sie abprallen oder festgehalten werden.

---

*) In der Abhandlung: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen", Pogg. Ann. 1857 Bd. 100 S. 353 und in zahlreichen folgenden Abhandlungen in derselben Zeitschrift; s. a. Clausius, Ueb. d. Wesen der Wärme, Zürich 1857.

**) Ueber die Geschichte dieser Hypothese s. P. du Bois-Reymond. Pogg. Ann. 1859 Bd. 107 S. 490; Clausius, ibid. 1862 Bd. 115 S. 2; Th. Graham, ibid. 1863 Bd. 120 S. 416. Auch Humphry Davy sprach in seinen Elem. of chem. philos. (gegen Ende des V. Cap. der I. Div. Collect. Works 1840 Vol. IV p. 67. „It seems possible to account etc.") den jetzt von Clausius vertretenen sehr ähnliche Ansichten über die Formen der Wärmebewegung aus. Auch er unterschied schwingende, rotirende und geradlinig fortschreitende Bewegung. Seine eleganten und scharf durchgeführten Anschauungen unterscheiden sich von den Clausius'schen nur dadurch, dass er, als Anhänger der Newton'schen Emanationstheorie, die geradlinig fortschreitende Bewegung nicht den Gasen, sondern den „aetherischen Substanzen," d. i. dem Lichtaether zuschrieb.

Die auf diese Hypothese gegründete Theorie ergiebt, dass die gesammte lebendige Kraft dieser geradlinig fortschreitenden Bewegung für gleiche Volumina verschiedener Gase, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, gleich ist.

Betrachten wir aber nicht die Summe der gesammten lebendigen Kräfte eines Gasvolumens, sondern gehen wir mit Clausius zurück auf die Bewegung der einzelnen Molekeln, und knüpfen wir die Betrachtung an den mittleren Werth der innerhalb jeder Gasmasse wahrscheinlich sehr erheblich variirenden Geschwindigkeit einer einzelnen Molekel, so bedürfen wir wiederum der Avogadro'schen Hypothese, um der Theorie eine einheitliche und präcise Gestaltung zu geben. Mit Hinzuziehung dieser Hypothese lautet das Resultat der Clausius'schen Theorie:

Die Gleichheit der Temperatur zweier Gase besteht darin, dass der mittlere Werth der lebendigen Kraft, mit welcher sich die Molekeln geradlinig fortbewegen, in beiden derselbe ist, die mittleren Werthe der Geschwindigkeiten also sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten.

Wollte man nicht die Hypothese Avogadro's, als nicht eine gleiche Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen, z. B. im Wasserstoff nur halb soviel als im Sauerstoff annehmen, so würde man auf sehr eigenthümliche Folgerungen geführt werden. Sauerstoff und Wasserstoff würden dann gleiche Temperatur haben, wenn die Molekeln des ersteren eine genau doppelt so grosse lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung als die des Wasserstoffes hätten. Es würde mindestens sehr schwer zu begreifen sein, wodurch auch bei der Mischung der beiden Gase und dem damit nothwendig gegebenen häufigen Zusammenprallen ihrer Molekeln gerade dieses Verhältniss erhalten bliebe, während andererseits die Annahme sehr plausibel ist, dass Gleichgewicht der Temperatur bestehe im Gleichheit der lebendigen Kräfte, und stelle sich, wenn es nicht schon vorhanden, dadurch her, dass die mit grösserer lebendiger Kraft begabten Molekeln so lange von derselben an die mit geringerer

abgeben, bis dieselbe bei allen gleich geworden. Diese Annahme, und somit die Annahme einer gleichen Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen, scheint die einzig mögliche zu sein; ja, die Avogadro'sche Hypothese dürfte unentbehrlich bleiben, welche Ansicht man auch über das Wesen des Gaszustandes haben möge.

Gegen diese Hypothese aber sind noch niemals erhebliche Gründe geltend gemacht worden. Wenn überhaupt eine Discussion stattgefunden hat, so ist sie nur darüber geführt worden, ob die Annahme der Hypothese zweckmässig sei oder nicht*), als nachweisslich irrig dürfte sie kaum bezeichnet worden sein.

Da nur sie den physikalischen, wie den chemischen Theorien Gleichförmigkeit und innere Uebereinstimmung gewährt, so kann auf dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft ihre Annahme nicht wohl verweigert werden**)

§ 14.

Auf Grund dieser Hypothese nun, dass gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, können wir die relative Grösse der Molekulargewichte aller Stoffe angeben, deren Dichte im gasförmigen Zustande gemessen worden ist. Die Molekulargewichte sind proportional den Dichtigkeiten.

Da das Wasserstoffgas die geringste Dichte, folglich auch das kleinste Molekulargewicht hat, so wählt man dieses zweckmässig zum Maasse der übrigen. Demgemäss sind die Chemiker, welche die angegebene Hypothese angenommen haben, übereingekommen, das Gewicht der Wasserstoffmolekel, die nach den Betrachtungen in § 8 mindestens zwei Atome enthält, gleich der doppelten Atomgewichte des Wasserstoffes, also = 2 zu setzen.

Da Avogadro die Molekel des Wasserstoffes der Einheit gleich annahm, sind die jetzt gebräuchlichen Zahlenwerthe der Molekulargewichte doppelt so gross als die von ihm aufgestellten.

*) B. z. B. Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. Bd. I S. 62.
**) Vergl. auch Ampère a. a. O. p. 47.

Das Molekulargewicht M irgend eines anderen Gases ergiebt sich nun leicht aus der Relation

$$M = \frac{2 \,.\, d}{0{,}0692}$$

wo d die Dichte dieses Gas, die Zahl 0,0692 die des Wasserstoffgases, beide bezogen auf die der atmosphärischen Luft = 1, ausdrückt.

Da indessen die Dichte des Wasserstoffes nicht mit derselben Sicherheit bestimmt ist, wie die dichterer Gase, z. B. des Sauerstoffes oder des Stickstoffes, andererseits aber aus den Atomgewichtsbestimmungen, so weit deren Genauigkeit reicht, gefolgert wird, dass die Dichte des Wasserstoffes genau $\frac{1}{16}$ sei von der des Sauerstoffes, das Molekulargewicht des letzteren also = 32, so hat man es vorgezogen, die Molekulargewichte der übrigen Gase mit Hülfe der für Dichte (= 1,10563 Regnault) und Molekulargewicht des Sauerstoffes gefundenen Werthe zu berechnen, nach der Relation*):

$$M = \frac{32 \,.\, d}{1{,}10553} = 28{,}943 \,.\, d \,,$$

die im wesentlichen mit der obigen identisch ist.

§ 15.

Die so erhaltenen Molekulargewichte müssen ganze rationale Vielfache des Atomgewichtes oder chemischen Mischungsgewichtes oder dieses selbst darstellen, da die Molekel aus einer endlichen Anzahl ganzer Atome bestehen

---

*) Vergl. Bödecker, Die gesetzmässigen Beziehungen zw. Zusammensetzung, Dichtigkeit und spec. Wärme der Gase. Göttingen 1857.

B. wählt die Einheit halb so gross, als hier geschehen, also gleich der Avogadro'schen, und stellt die analog berechneten Zahlen dar als die in Decigrammen ausgedrückten Gewichte von 1119,05 CC. der verschiedenen Gase. Es ist dies aber eine unnöthige Complication, da die aus obiger Relation berechneten Zahlen ganz unabhängig sind von jeder Einheit des Maasses und Gewichtes.

muss und keine Bruchtheile der für uns untheilbaren Atome enthalten kann. Fällt das aus der Dichte im Gas- oder Dampfzustande berechnete Molekulargewicht nicht genau mit einem solchen Vielfachen zusammen, so schliessen wir, nach dem angeführten Gay-Lüssac'schen Gesetze, dass entweder die Gasdichte oder das chemische Mischungsgewicht unrichtig bestimmt wurde. Die Bestimmung der Dichte und des Mischungsgewichtes controliren sich also gegenseitig. In der Regel ist das Mischungsgewicht sicherer bekannt als die Dichte. Man pflegt alsdann das Molekulargewicht gleich demjenigen Vielfachen des Mischungsgewichtes zu setzen, dem der aus der Dichte berechnete Werth angenähert gleich ist.

So ist z. B. nach Regnault die Dichte des Chlorgases, bezogen auf die der atmosphärischen Luft als Einheit, gleich 2,440. Durch Multiplication dieser Zahl mit dem oben angegebenen Cafficienten 28,943 enthalten wir für das Molekulargewicht des Chlores daraus den Werth 70,62. Nun ist aber nach den sehr genauen analytischen Bestimmungen von Stas das chemische Mischungsgewicht des Chlores = 35,46, das des Wasserstoffes = 1 gesetzt. Das Doppelte dieses Werthes = 70,92 kommt dem aus der Dichte berechneten Werthe des Molekulargewichtes sehr nahe, und muss, da die analytische Bestimmung in diesem Falle eine grössere Genauigkeit und Sicherheit bietet, als die Messung der Dichte, als das wirkliche relative Gewicht der Molekel angesehen werden.

§. 16.

Durch Anwendung des angegebenen Verfahrens erhält man nun für die im Gaszustande bis jetzt bekannten Elemente nachstehend aufgeführten Werthe der Molekulargewichte. In folgender Tafel giebt Columne d die Dichte bezogen auf Luft = 1, D das Produkt 28,943 . d, also das direkt berechnete, M das mittelst des analytisch bestimmten Mischungsgewichtes corrigirte Molekulargewicht. Nach dem

Vorgange Cannizzaro's*) ist letzteres in gothischen, den Atomzeichen entsprechenden Buchstaben bezeichnet.

	d		D	M
Wasserstoff	0,0692	[1]	2,00	𝔥 = 2
Chlor	2,440	[1]	70,62	𝔆𝔩 = 70,92
Brom	5,54	[2]	160,3	𝔅𝔯 =159,9
Jod	8,716	[3]	252,3	𝔍 =253,6
Sauerstoff	1,10563	[1]	32,00	𝔒 = 32,00
Schwefel	2,23	[4]	64,5	𝔖 = 64,16
Selen	5,68	[4]	164,7	𝔖𝔢=157,6
Tellur	9,08	[4]	262,8	𝔗𝔢=256,6
Stickstoff	0,9713	[1]	28,11	𝔑 = 28,08
Phosphor	4,50	[4]	130,2	𝔓 =124,0
Arsenik.	10,6	[2]	306,8	𝔄𝔰=300,0
Quecksilber	7,03	[2]	203,4	𝔥𝔤=200,2
Cadmium	3,94	[4]	114,0	𝔆𝔡=111,9

§ 17.

Die Avogadro'sche Hypothese beschränkt sich aber, wie wir wissen, nicht auf die sogenannten Elemente, sondern erstreckt sich auch auf alle Verbindungen derselben, welche im gasförmigen Zustande erhalten werden können. Jede gasförmigen Verbindung enthält nach dieser Hypothese im gleichen Raume genau soviel Molekeln, wie jeder der gasförmigen Elementarstoffe. Wir erhalten folglich die relativen Molekulargewichte der Verbindungen ebenfalls durch Multipliciren ihrer auf atmosphärische Luft bezogenen Dichte im Gaszustande mit dem Coefficienten 28,943. Die so erhaltenen Werthe müssen auch hier in rationalem Verhältnisse zum chemischen Mischungsgewichte stehen und können daher mit Hülfe des letzteren corrigirt werden.

---

*) Sunto di un corso di filosofia chimica. Pisa. 1858. p. 15.

1) Regnault.

2) Mitscherlich.

3) Dumas.

4) Deville und Troost.

Die Dichte des Chlorwasserstoffgases z. B. ist nach Biot und Arago 1,2474, woraus das Molekulargewicht zu 36,10 sich ergiebt, nahe übereinkommend mit dem analytisch gefundenen Mischungs- oder Aequivalentgewichte 36,46, zusammengesetzt aus 1 Gew. Th. Wasserstoff und 35,46 Gew. Th. Chlor.

Wir kennen nun keine Verbindung des Chlors oder des Wasserstoffes mit irgend welchen anderen Elementen, welche in der Molekel weniger als 1 Gew. Th. Wasserstoff oder als 35, 46 Gew. Th. Chlor enthielte. Mit anderen Worten: keine aller bekannten gasförmigen Verbindungen des Chlores oder des Wasserstoffes enthält in einem bestimmten Volumen weniger Chlor oder weniger Wasserstoff, als ein gleiches Volumen Chlorwasserstoffgas enthält, sondern immer nur die gleiche Menge oder rationale Vielfache derselben.*) Diese Quantitäten also werden bei den Zersetzungen der Gase nicht weiter zerlegt, sie haben folglich die Eigenschaft, welche die chemischen Atome charakterisirt, und werden desshalb als die Atomgewichte dieser Elemente betrachtet und durch die von Berzelius eingeführten Atomzeichen ausgedrückt:

$$H = 1 \text{ und } Cl = 35{,}46$$

Hieraus ergiebt sich rückwärts, wie schon Avogadro zeigte, dass die Molekel des Wasserstoffes wie des Chlores aus je zwei Atomen besteht, dass folglich

$$\mathfrak{H} = H_2 = 2 \text{ und } \mathfrak{Cl} = Cl_2 = 70{,}92$$

ist, die Molekel aus je 2 Atomen besteht.

Allgemein können wir demgemäss das chemische Atom eines Elementes definiren als die kleinste Menge desselben, welche in einer Molekel einer Verbindung vorkommt. Da aber nach unserer Hypothese gleiche Volumina aller gasförmigen Stoffe, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, gleichviele Molekeln enthalten sollen, folglich die Molekulargewichte sich verhalten wie die Gewichte gleicher

---

*) Die wahrscheinlich nur scheinbare Ausnahme, die der Salmiak und analoge Verbindungen bilden, wird weiter unten besprochen werden; s. § 69.

Volumina, die specifischen Gewichte, so kommt diese Definition darauf hinaus, dass wir das Atomgewicht eines Elementes aus derjenigen Verbindung desselben ableiten, welche von allen in der Volumeinheit die geringste Quantität dieses Elementes enthält.

Bezogen auf das Atomgewicht des Wasserstoffes als Einheit, wird das Atomgewicht jedes anderen Elementes dargestellt durch diejenige Menge desselben, welche eine Verbindung von der angegebenen Eigenschaft in einem Volumen enthält, das gleich ist dem Volumen von 2 Gewichtstheilen Wasserstoffgas, bei demselben Drucke und derselben Temperatur gemessen.

Wir werden weiter unten sehen, wie das so bestimmte Atomgewicht noch weiter controlirt werden kann.

§ 18.

Wäre eine gasförmige Verbindung bekannt, welche im gleichen Volumen nur halb soviel Chlor oder Wasserstoff enthielte, wie das Chlorwasserstoffgas*), so würde es nothwendig sein, die Atomgewichte nur halb so gross anzunehmen, mithin zu setzen;

$$H = 0{,}5 \text{ und } Cl = 17{,}73$$

und $$\mathfrak{H} = H_4 = 2 \text{ und } \mathfrak{Cl} = Cl_4 = 70{,}92$$

oder, wenn man das Atomgewicht des Wasserstoffes wieder durch die Einheit auszudrücken für gut fände,

$$H = 1 \text{ und } Cl = 35{,}46$$

$$\mathfrak{H} = H_4 = 4 \text{ und } \mathfrak{Cl} = Cl_4 = 141{,}84.$$

Für das Wasserstoffgas würde dies hinauskommen auf die Ansicht Ampère's der in einer Molekel (bei ihm „particule") vier einzelne Atome („molécules") annahm, die geringste Zahl, welche nach ihm überhaupt in einer Molekel anzunehmen sei. Zu dieser Annahme von mindestens 4 Atomen veranlasste ihn die Hoffnung, auf den von ihm eingeschlagenen Wege zur Kenntniss der von Hauy angenommenen krystallographischen Elemente, der sogenannten molécules intégrantes, gelangen zu können. Er dachte sich

*) was einige Autoren für den Salmiak annehmen.

die vier Atome wie die Ecken eines Tetraëders gruppirt und betrachtete den so begrenzten tetraedrischen Raum als die gesuchte molécule intégrante. Es hat aber diese Betrachtung bisher keinerlei Früchte getragen und erscheint daher nicht gerechtfertigt. Vielmehr scheinen alle bekannten Thatsachen zu erweisen, dass die Molekel des freien Wasserstoffes nie weiter als in zwei Hälften getheilt wird, folglich die halbe Molekel als ein Atom, die Molekel als eine Verbindung von zwei Atomen betrachtet werden muss.

Ebensowenig hat sich die von Ampère über das Chlor ausgesprochene Ansicht bestätigt, in dessen Molekel er, veranlasst durch die Versuche H. Davy's über das sogenannte Euchloringas, acht einfache Atome annahm.

§ 19.

Etwas anders verhalten sich Phosphor und Arsenik. Die Dichte des Phosphorwasserstoffes liegt nach den Bestimmungen von H. Rose zwischen 1,175 und 1,191, die des Arsenwasserstoffes ist nach Dümas 2,695.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht
des Phosphorwasserstoffes D = 34,0 bis 34,5.
des Arsenwasserstoffes D = 78,0.

Corrigirt nach den analytisch bekannten Mischungsgewichten wird

das des Phosphorwasserstoffes M = 34,0 enthaltend 31,0 Gew. Th. Phospor,

das des Arsenwasserstoffes M = 78,0 enthaltend 75,0 Gew. Th. Arsen.

Die Tabelle in § 16 ergiebt aber für die isolirten Elemente

$$\mathfrak{P} = 124{,}0 = 4.\ 31{,}0$$
$$\mathfrak{As} = 300{,}0 = 4.\ 75{,}0.$$

Jede der beiden genannten Verbindungen enthält also nur den vierten Theil einer Molekel des unverbundenen Phosphors, resp. Arsens; folglich besteht die Molekel dieser Elemente aus mindestens vier einzelnen Atomen. Da aber keine gasförmige Verbindung bekannt ist, welche weniger Phosphor oder Arsen im gleichen Volumen enthielte, als

die besprochenen Wasserstoffverbindungen, so schliessen wir, dass die Molekel jener Elemente nicht weiter als in vier Theile zerfalle, das also der vierte Theil einer Molekel das chemische Atom darstelle.

Ganz analog berechnet sich aus der von Deville und Troost (1859) bei 860° und bei 1040° C gefundenen Dichte des Schwefeldampfes = 2,2 und aus der von Gay-Lussac und Thénard zu 1,19 gefundenen Dichte des Schwefelwasserstoffgases, dass bei den angegebenen hohen Temperaturen die Molekel des Schwefels aus zwei Atomen besteht, während die Molekel des Schwefelwasserstoffes nur 1 Atom Schwefel enthält.

Bei Temperaturen, die wenig über seinem Siedpunkte liegen, war früher die Dichte des gasförmigen Schwefels zu 6,6 (Luft = 1) gefunden worden. Dieses Verhalten bedarf vielleicht noch einer näheren Untersuchung; indessen ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei niedrigeren Temperaturen dreimal so viele als bei jenen sehr hohen Temperaturen, also nicht 2, sondern 6 einzelne Atome zu einer Molekel zusammen treten. Diese Gruppe von 6 Atomen würde dann bei stärkerem Erhitzen in drei kleinere Gruppen von je 2 Atomen zerfallen.

Während die Molekeln der bisher besprochenen Elemente im isolirten Zustande mehrere Atome enthalten, ergiebt sich für das Quecksilber Gleichheit von Molekular- und Atomgewicht. Die flüchtigen Verbindungen dieses Elementes enthalten ebensoviel Quecksilber, wie ein gleiches Volumen vom Dampfe des isolirten Metalles. Die Molekel des letzteren theilt sich also nicht weiter, besteht mithin aus einem einzigen Atome.

§ 20.

Sucht man ebenso für die übrigen Elemente diejenigen ihrer Verbindungen, welche in gleichen Räumen die geringste Menge derselben enthalten, und vergleicht man diese Menge mit der in einem gleichen Volumen des gasförmigen Grundstoffes selbst enthaltenen Quantität, so gelangt man zu

folgenden Beziehungen zwischen den Molekular- und Atomgewichten derselben.

In nachstehender Tabelle bezeichnen wieder die gothischen Buchstaben die Gewichte der Molekeln, die lateinischen dagegen die der Atome. Denselben sind die Namen der Autoren beigefügt, nach deren analytischen Bestimmungen die Zahlenwerthe corrigirt sind.

	Atom	Molekel	
Wasserstoff	H = 1	$\mathfrak{H} = H_2 = 2$	
Chlor	Cl = 35,46	$\mathfrak{Cl} = Cl_2 = 70,92$	Stas
Brom	Br = 79,97	$\mathfrak{Br} = Br_2 = 159,94$	Marignac
Jod	J = 126,8	$\mathfrak{J} = J_2 = 253,6$	„
Sauerstoff	O = 16,00	$\mathfrak{O} = O_2 = 32,00$	Erdm. u. March.
Schwefel	S = 32,07	$\mathfrak{S} = S_2 = 64,15$*)	Stas
Selen	Se = 78,8	$\mathfrak{Se} = Se_2 = 157,6$	Erdm. u. March.
Tellur	Te = 128,3	$\mathfrak{Te} = Te_2 = 256,6$	Berzelius
Stickstoff	N = 14,04	$\mathfrak{N} = N_2 = 28,08$	Stas
Phosphor	P = 31,0	$\mathfrak{P} = P_4 = 124,0$	Schrötter
Arsen	As = 75,0	$\mathfrak{As} = As_4 = 300,0$	Berz.; Peloze
Quecksilber	Hg = 200,2	$\mathfrak{Hg} = Hg_4 = 200,2$	Erdm. u. March
Cadmium	Cd = 111,9	$\mathfrak{Cd} = Cd = 111,9$**)	v. Hauer

§ 21.

Die Anwendung des in § 17 angegebenen Verfahrens zur Bestimmung des Atomgewichtes setzt aber garnicht voraus, dass die Dichte des betreffenden Grundstoffes im Gaszustande bekannt sei; vielmehr ist die Kenntniss dieser Dichte nur erforderlich zur Bestimmung des Molekulargewichtes, nicht des Atomgewichtes. Um letzteres zu finden, brauchen wir, nach der angegebenen Regel, nur diejenige gasförmige Verbindung zu kennen, in welcher sich das Element im Zustande der

*) Bei Temperaturen über 800° C.

**) Nur die Dichte des isolirten Cadmiummetalles im Gaszustande ist bekannt, nicht die einer Verbindung, so dass das Atomgewicht nach den angegebenen Regeln nicht bestimmt werden kann. Dass dasselbe gleich dem Molekulargewicht ist, wird sich im folgenden ergeben. (§ 28.)

grössten Verdünnung oder der geringsten Condensation befindet.

Von den sämmtlichen gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffes z. B. enthält keine im gleichen Volumen weniger von diesem Elemente als das Kohlenoxydgas. Es giebt aber eine ganze Reihe von Verbindungen, welche genau ebensoviel enthalten. Das Kohlenoxydgas ist 14 mal so dicht als das Wasserstoffgas; sein Molekulargewicht also, nach dem oben angeführten, = 28, bestehend aus 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff. Demnach stellen 12 Gewichtstheile Kohlenstoff diejenige Grösse dar, deren Theilbarkeit wir nicht nachweisen können, und die wir daher als das chemische Atomgewicht dieses Elementes ansehen.

In gleicher Weise lässt sich das Atomgewicht einer grösseren Anzahl von Elementen feststellen.

Wir erhalten so die nachstehenden Werthe, die wieder mit Hülfe der analytisch von den in der letzten Columne angegebenen Beobachtern gefundenen Mischungsgewichte corrigirt sind.*)

Fluor	Fl	=	19,0	Louyet.
Bor	B	=	11,0	Berzelius.
Antimon	Sl	=	120,6	Schneider.
Wismuth	Bi	=	208,0	„
Kohlenstoff	C	=	12,0	Dumas u. Stas. Erdm. u. Marchand.
Silicium	Si	=	28,5	Pelouze.
Titan	Ti	=	48,1	H. Rose.
Zirkon	Zr	=	90	Marignac.
Zinn	Sn	=	117,6	Berzelius
Chrom	Cr	=	52,6	Berlin.
Zink	Zn	=	65,0	Ax. Erdmann.

*) Aus der Dampfdichte einiger weniger Verbindungen des Aluminiums und des Eisens würde man auf demselben Wege die Atomgewichte

$$Al = 54 \text{ und } Fe = 112$$

erhalten. Wir werden aber weiter unten sehen, dass die bis jetzt gasförmig bekannten Verbindungen dieser Elemente alle je zwei Atome desselben in einer Molekel enthalten. (§ 65 und 83).

§ 22.

Diese grossentheils schon von Gerhardt aufgestellten und daher häufig nach ihm benannten Atomgewichte sind zum Theil identisch mit den früher von Berzelius aufgestellten, nur dass diese auf eine andere Einheit bezogen waren; sie sind aber grösstentheils verschieden von den Atom- oder gewöhnlich sogenannten Aequivalentgewichten, welche sich gegenwärtig in den meisten Lehrbüchern*) benutzt finden. Um Verwechselungen zu vermeiden hat Williamson**) die Zeichen für die Gerhardtschen Werthe, die meistens das doppelte von jenen repräsentiren, quer durchstrichen, jene aber durch ungestrichene Buchstaben bezeichnet, so dass man z. B. hat

Θ = 16 = 2 O = . 2 . 8 .
Ɛ = 12 = 2 C = . 2 , 6 u. s. w.

eine Bezeichnung die jetzt sehr verbreitet ist. Sobald sie allgemein angenommen sein wird, dürfte man den Querstrich, als nicht mehr nöthig, wieder fallen lassen. Auch hier wollen wir denselben, da keine Verwechselung möglich ist, nicht anwenden, sondern den nicht gestrichenen Zeichen vorstehend aufgeführte Werthe beilegen.

§ 23

Die bisherige Darstellung der Mittel, welche wir gegenwärtig zur Feststellung des Atomgewichtes besitzen, enthält aber noch eine Lücke. Die Regel nämlich, dass die kleinste in der Molekel einer Verbindung vorkommende Menge eines Grundstoffes als das Atom desselben betrachtet werde, ist offenbar nicht zureichend. Sie setzt voraus, dass uns für jedes Element wenigstens eine von denjenigen seiner Verbindungen bekannt sei, welche von allen überhaupt möglichen im Gaszustande die geringste Menge dieses Elementes in einem bestimmten Volumen enthalten, oder mit anderen

---

*) z. B. Gmelin, Handbuch der Chemie 5. Auflage, I. S. 46, Spalte C und D.

**) Ann. Chem. Pharm. 1851 Bd. 91 S. 211.

Worten, in welchen das betreffende Element in der grössten Verdünnung, der geringsten Condensation vorkommt.

Wir werden aber vielleicht niemals mit absoluter Sicherheit behaupten können, dass uns für jedes Element eine solche Verbindung bekannt sei. Namentlich ist die Wahrscheinlichkeit, dass die im Gaszustande bekannten Verbindungen gerade dieser Bedingung genügen, nicht gross in allen den Fällen, wo nur eine sehr geringe Zahl gasförmiger Verbindungen eines Elementes bekannt ist*).

Die Kenntniss der Molekulargrösse, d. h. der Dichte im Gaszustande, ist streng genommen nur ausreichend, für den Werth des Atomgewichtes eine Maximalgrenze zu bestimmen. Da wir als Atom diejenige Grösse betrachten, welche durch chemische Zersetzung nicht weiter getheilt wird, so kann das Atom eines Elementes nicht grösser sein als die Quantität dieses Elementes, welche in der Molekel irgend einer Verbindung enthalten ist. Wenn z. B., in der oben angegebenen Einheit ausgedrückt, jede uns bekannte Sauerstoffverbindung mindestens 16 Gewichtstheile Sauerstoff in der Molekel enthält, so schliessen wir, dass das Atom des Sauerstoffes mindestens = 16 sei. Es ist aber a priori nicht erwiesen, dass diese Quantität nicht etwa aus zwei mit einander verbundenen Atomen bestehe, demnach das Atomgewicht des Sauerstoffes doch = 8 zu setzen sei, wie es lange Zeit hindurch in Wirklichkeit angenommen worden ist.

Es geschieht selten in den theoretischen Naturwissenschaften, dass ein allgemeines Resultat der Speculation, ein aus dem empirischen Materiale gefolgertes Princip, sichere Geltung gewinnt, so lange es nur von einem einzigen Gesichtspunkte aus abgeleitet werden kann. Der Werth einer solchen theoretischen Folgerung steigt aber sofort ausserordentlich, sobald man auf ganz verschiedenen Wegen ungezwungen zu demselben Resultate gelangt.

Dies gilt in vollem Maasse auch von den aus der Dichtigkeit der Gase und Dämpfe gefolgerten Atomgewichten.

---

*) Vergl. a. die Note zu § 21.

Die Kenntniss der Dichte erlaubt zwar noch etwas weiter gehende Folgerungen über die relative Masse der Atome, als wir im vorhergehenden bezogen haben; aber die auf dem angegebenen Wege bestimmten Werthe der Atomgewichte würden für uns nicht den an Sicherheit grenzenden Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben, wenn sie nicht, wie neuerdings Cannizzaro in eleganter Weise gezeigt hat*), eine Bestätigung fänden in ihrer gesetzmässigen Beziehung zu einer anderen wesentlichen Eigenschaft der Materie, zur specifischen Wärme. Die Kenntniss der letzteren bildet daher ein zweites wichtiges Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

§ 24.

Bereits 1819 gelangten Dulong und Petit**) durch ihre sorgfältigen Messungen der specifischen Wärme von 13 chemisch einfachen Stoffen zu dem so interessanten als wichtigen Resultat, dass die (auf die Gewichtseinheit bezogene) specifische Wärme dieser Elemente dem Atomgewichte derselben umgekehrt proportional, mithin direkt proportional sei der in der Gewichtseinheit enthaltenen Anzahl von Atomen. Sie berechneten durch Multiplication der für die specifische Wärme gefundenen Werthe mit den Atomgewichten die relative Wärmecapacität der Atome selbst und fanden, dass die so erhaltenen Producte von specifischer Wärme und Atomgewicht für alle untersuchten Elemente gleich seien. Sie folgerten daraus das allgemeine Gesetz:

„die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe „Capacität für die Wärme."

Die einfache Eleganz des von Dulong und Petit aufgestellten Naturgesetzes konnte die Erwartung hervorrufen, dieses Gesetz werde bei den Chemikern sofortige Anerkennung und freudige Aufnahme finden. Aber der vor-

---

*) Sunto di un corso di filosofia chimica. Pisa 1858; s. a. Kopp und Will, Jahresbericht für 1858 S. 11 ff.

**) Recherches sur quelques points importans de la théorie de la chaleur. Ann. chim. phys. X p. 395—413.

sichtige Skepticismus der Chemiker liess ihm diese keineswegs unmittelbar und rückhaltslos zu Theil werden. Und in der That wäre eine solche Anerkennung vorschnell und übereilt gewesen.

In der richtigen Erwägung, dass die chemische Analyse nicht allein und endgültig über die Grösse des Atomgewichtes entscheiden könne, vielmehr immer die Wahl zwischen mehreren, zu einander in einfachen rationalen Verhältnissen stehenden Zahlen offen lasse, hatten Dulong und Petit, um ihrem Gesetze für alle untersuchten Elemente Gültigkeit zu verschaffen, für vier Substanzen, statt des bis dahin gebräuchlichen Atomgewichtes, ein Multiplum oder Submultiplum substituirt. Diese vorgeschlagenen Aenderungen der Atomgewichte aber stiessen auf Bedenken, wenn auch nicht auf geraden Widerspruch. Berzelius namentlich, die erste Autorität auf diesem Gebiete, forderte mit Recht zunächst eine weitere Ausdehnung der Untersuchungen indem er sagte*): „Versucht man diese Ideen auch auf zusammengesetzte Körper zu übertragen, und bestätigt sich auch hier das Resultat, so wird es die Grundlage einer der schönsten Seiten der chemischen Theorie ausmachen.“

§ 25.

Dieser Forderung zu genügen, war Dulong und Petit nicht gelungen. Den ersten erfolgreichen Schritt zu diesem Ziele that F. Neumann, indem er 1831 zeigte**) dass auch aequivalente Mengen analog zusammengesetzter Verbindungen gleiche Wärmecapacität haben, und dass diese Gleichheit nicht etwa bedingt wird durch die bei ähnlich zusammengesetzten Stoffen häufig gleiche Krystallform, vielmehr auch ungleich krystallisirende Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B. Kalkspath und Arragonit) gleiche Capacität haben.

Neumann versuchte nicht, das von ihm für verschiedene Gruppen von Verbindungen entdeckte Gesetz mit dem von

---

*) in seinem ersten Jahresberichte, deutsche Ausgabe S. 19.

**) Untersuchung über die specifische Wärme der Mineralien. Pogg. Ann. Bd. 23 S. 1.

den französischen Forschern für die Elemente gefundenen in direckte Beziehung zu bringen. Diesen Versuch wagte, aber mit entschiedenem Unglück, Avogadro, der bald nachher*) zahlreiche, aber weniger zuverlässige**) Bestimmungen der specifischen Wärme sowohl einfacher als zusammengesetzter Stoffe veröffentlichte.

§ 26.

Je weiter die Untersuchungen über die spècifische Wärme fortschritten, desto deutlicher zeigte sich, wie sehr die Vorsicht gerechtfertigt war, mit der Berzelius und die seiner Autorität folgenden Chemiker, die aus den Bestimmungen jener Eigenschaft hergenommenen Vorschläge zu Aenderungen der Atomgewichte aufnahmen.

Zunächst waren es die Schwierigkeit der Untersuchung und die durch dieselbe bedingte Unsicherheit der Resultate***), Ungewissheit über die Reinheit der untersuchten Stoffe, die zur Vorsicht mahnten. Mit der wachsenden Sicherheit der Methoden wuchs andererseits die Erkenntniss, dass die specifische Wärme selbst keine constante, vielmehr eine sehr veränderliche Grösse sei, dass folglich, was schon Avogadro 1834 aussprach†) und auch Regnault ausführte††), das Dulong-Petit'sche Gesetz nur angenähert gelten könne.

Die Wärmecapacität, wie sie uns die Beobachtung ergiebt, wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur; sie ist bei einer und derselben Substanz im flüssigen Zustande grösser, in einigen Fällen, z. B. beim Wasser und beim Jod sogar doppelt so gross, als im festen, in durch

*) Aus den Memorie della Società italiana delle Scienze t. XX in den Ann. chim. phys. 1834 vol 55 p. 80 und vol. 57 p. 113.

**) Siehe u. a. Regnault's Kritik Ann. chim. phys. 1840 vol. 73 p. 10.

***) Dulong und Petit fanden z. B. die spec. W. des metallischen Kobalt um fast die Hälfte ihres Werthes zu gross und folgerten daraus, das Atomgewicht müsse auf $\frac{2}{3}$ des bis dahin angenommenen Werthes reducirt werden.

†) a. a. O. vol. 55 p. 80.

††) a. a. O. vol. 73 p. 66.

Hämmern verdichteten Metallen kleiner als in ausgeglühten; allotrope Zustände eines und desselben Stoffes haben oft ganz verschiedene Capacität; so zeigt z. B., wenigstens nach den bis jetzt bekannten Beobachtungen, der Kohlenstoff in seinen Modificationen als Diamant, Graphit und Kohle organischen Ursprungs Capacitäten, die sich ungefähr wie 3 : 4 : 5 zu einander verhalten.

Alle diese Verhältnisse mussten erst durch umfassende zuverlässige Beobachtungen aufgeklärt werden, ehe die theoretische Chemie aus den Entdeckungen von Dulong und Petit und Neumann dauernden Nutzen zu gewinnen vermochte. Diese Möglichkeit herbeigeführt zu haben ist vor allen das Verdienst Regnaults, der seit 1840 durch zahlreiche Beobachtungen*) die Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes für eine grosse Zahl von Elementen nachwies und das Neumann'sche Gesetz erheblich erweiterte und ausdehnte. Die von Regnault für die specifische Wärme gefundenen Zahlenwerthe bilden seitdem die wesentliche Grundlage aller theoretisch-chemischen Speculationen über die Beziehung zwischen Wärmecapicität und Atomgewicht.

§ 27.

Durch die Bemühungen Regnault's ist es jetzt ausser allem Zweifel, dass das von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz mit grosser Annäherung Gültigkeit hat für die weit überwiegende Mehrzahl (gegen vierzig) der bis jetzt untersuchten Elemente, vorausgesetzt jedoch, dass die Wärmecapacität derselben gemessen werde unter analogen Verhältnissen, insbesondre im festen Aggregatzustande und bei Temperaturen, welche weit unter dem Schmelzpunkte der Substanz liegen. Die Abweichungen sind um so grösser, je weniger dieser Bedingung genügt werden konnte.

Unzweifelhaft ist es aber auch geworden, dass auf zwei oder drei einander auch in mancher andren Hinsicht ähn-

---

*) Ann. chim. phys. 1840 vol. 73 p. 5; 3me série 1841 vol. 1 p. 129; 1843 vol. 9 p. 322 und spätere Abhandlungen in den Compt. rend. und den Ann. chim. phys.

iche Elemente das Gesetz nicht angewandt werden kann. Die Atomgewichte des Bor's und des Kohlenstoffes lassen sich nicht so annehmen, dass dem Gesetze genügt würde. Bei diesen beiden Elementen beträgt die Wärmecapacität nicht die Hälfte (beim Diamant kaum ein Viertel) der Grösse, welche zur Gültigkeit des Gesetzes erfordert würde. Auch die des Siliciums beträgt nur etwa $\frac{5}{6}$ des Werthes, den dieses Gesetz erfordern würde.

Die Atomgewichte nun, welche wir für die übrigen Elemente annehmen müssen, um dem Dulong-Petit'schen Gesetze zu genügen, sind mit alleiniger Ausnahme von Kalium, Natrium, Lithium und Silber, dieselben, welche Berzelius in der letzten von ihm gegebenen Zusammenstellung der Atomgewichte*) als die Gewichte der einfachen (nicht Doppel-) Atome aufstellte und durch nicht durchstrichene Buchstaben bezeichnete. Sie sind die Hälfte derjenigen Werthe, welche für viele Elemente Berzelius als „Doppelatome" durch quer durchstrichene Buchstaben bezeichnete, für welche aber von manchen Chemikern namentlich von Leopold Gmelin die nicht durchstrichenen Zeichen gebraucht wurden. H. Rose hat 1857 in ausführlicher Abhandlung**) die Nothwendigkeit dargelegt auf die Berzelius'schen einfachen Atome zurückzugehen; zugleich aber die von Berzelius als einfach betrachteten Atome der genannten vier Metalle als Doppelatome anzusehen, folglich die Atomgewichte derselben zu halbiren. Berzelius, der 1845 schon nicht abgeneigt war, diese Halbirung für das Silber vorzunehmen***), sich aber derselben enthielt, um

*) Lehrbuch 5te Auflage Bd. III S. 1233 ff. 1845.

**) Berl. Acad. Berl. 1857. 18; Pogg. Ann. Bd. 100 S. 270.

***) a. a. O. S. 1215. „Die Frage bleibt also noch unentschieden. „Ich habe 1349,66 als Atomgewicht" (des Silbers) „angegeben, nicht „um einen Knoten, der noch nicht mit Sicherheit zu lösen ist, zu „durchhauen, sondern weil viele andere Analogien, wie z. B. die beim „Blei, die Isomorphie zwischen schwefelsaurem Natron und schwefel- „saurem Silberoxyd u. s. w. dafür sprechen, und eine lange angenom-

Analogien zwischen Silber und Natrium nicht zu zerstören, würde wohl jetzt, nachdem Regnault die specifische Wärme des metallischen Kalium*), Natrium**) und Lithium***) bestimmt hat, den von Regnault[8]) und Rose vorgebrachten Gründen seine Zustimmung nicht versagen.

§ 28.

In der folgenden Tabelle sind die aus der specifischen Wärme gefolgerten Atomgewichte aller Elemente (ausser Bor und Kohle) zusammengestellt, deren Capacität im festen Aggregatzustande bis jetzt mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Die Atomgewichte sind bezogen auf die Dalton'sche Einheit, ein einfaches Wasserstoffatom = 1 gesetzt, die Zahlen stehen also zu den Berzelius'schen im Verhältniss von 1 : 6,25 oder wie 16 : 100†). Die Columne A giebt das Atomgewicht, c die spec. Wärme nach Regnaults Bestimmungen, bezogen auf ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers, A. c die Wärmecapacität des Atomes. Für leicht schmelzbare Substanzen, deren specifische Wärme für verschiedene Temperaturintervalle bestimmt wurde, ist der für die niedrigen Temperatur geltende Werth aufgeführt. Wo nicht das Gegentheil bemerkt ist, bezieht sich die angegebene Wärmecapacität auf das Intervall zwischen mittlerer Temperatur und dem Siedpunkte des Wassers.

„mene Meinung nicht eher aufgegeben werden muss, als bis ihre Un-„richtigkeit vollständig erwiesen ist."

*) 1849 Ann. chim, phys. [3] XXVI 261.

**) 1856 ib XLVI 257.

***) 1861 ib LXIII 5.

8) Ann. chim. phys. [3] I 191 1841.

†) Streng genommen, sollte man demnach sagen, die Einheit sei 1/16 vom Atomgewichte des Sauerstoffes; denn auf das Verhältniss zum Sauerstoff entweder direkt oder durch Vermittelung des Chlors oder des Silbers sind fast alle Atomgewichtsbestimmungen bezogen. Das Atomgewicht des Wasserstoffes aber ist eines der wenigst genau bekannten, da schon die dritte Ziffer unsicher ist.

	c	A *)	Aa
Lithium	0,9408	Li = 7,03	6,62
Natrium [1])	0,2934	Na = 23,05	6,76
Magnesium	0,2499	Mg = 24,0	6,00
Aluminium	0,2143	Al = 27,3	5,85
Silicium[2])	0,177	Si = 28,5	5,04
Phosphor [3])	0,1740	P = 31,0	5,39
Schwefel [4])	0,1776	S = 32,07	5,70
Kalium [5])	0,1655	K = 39,13	6,48
Mangan [6])	0,1217	Mn = 55,14	6,56
Eisen	0,1138	Fe = 56,05	6,38
Kobalt [7])	0,1062	Co = 58,74	6,24
Nickel [8])	0,1075	Ni = 58,74	6,32
Kupfer	0,0952	Cu = 63,5	6,05
Zink	0,0955	Zn = 65,0	6,21
Arsen	0,0814	As = 76,0	6,11
Selen [9])	0,0762	Se = 78,8	6,01
Brom [10])	0,0843	Br = 79,97	6,74
Molybdän [11])	0,0722	Mo = 92,0	6,64
Rhodium [12])	0,0580	Rh = 104,3	6,05
Palladium	0,0593	Pd = 106,0	6,29
Silber	0,0570	Ag = 107,94	6,16
Cadmium	0,0567	Cd = 111,9	6,34
Zinn	0,0562	Sn = 117,6	6,61
Antimon	0,0508	Sb = 120,6	6,13
Jod	0,0541	J = 126,8	6,86
Tellur	0,0470	Te = 128,3	6,03
Wolfram	0,0334	Wo = 184,1	6,15
Gold	0,0324	Au = 196,7	6,37
Platin	0,0324	Pt = 197,1	6,39
Iridium	0,0326	Jr = 197,1	6,43
Osmium	0,0311	Os = 199,0	6,19
Quecksilber [13])	0,0317	Hg = 200,2	6,35
Blei [14])	0,0314	Pb = 207,0	6,50
Wismuth	0,0308	Bi = 208,0	6,41

[1]) zwischen — 34° und + 7° [2]) verschiedene Proben des kryst. Siliciums gaben 0,166 bis 0,180; A. c = 4,7 bis 5,1; des amorphen 0,156 bis 0,175; A c = 4,4 bis 5,0. [3]) zwischen — 78° und + 10°; dagegen 0,189 zwischen + 10° und + 30°; amorpher Phosphor gab zwischen + 15 und + 98: c = 0,170. [4]) rhombischer Schwefel; der monoklin gab c = 0,1844; A. c = 5,92. [5]) zwischen — 78° und + 10°. [6]) wenig Silicium enthaltend; ein viel Silicium und Kohle enthaltendes Präparat gab c = 0,133. [7]) und [8]) die kleinsten beobacht. Werthe; kohlehaltige Präparate gaben grössere Zahlen bis zu 0,116 und 0,117. [9]) kryst. Selen gab zwischen + 10 und + 98° c = 0,0762, zwischen — 16° und + 7° c = 0,0746; zwischen — 20° und + 7° c = 0,0732; amorphes zwischen + 19 und + 87° c = 0,1036; zwischen — 27° und + 8°: c = 0,0746. [10]) zwischen — 78° und — 20°. [11]) kohlenstoffhaltig. [12]) ein anderes, von R für iridiumhaltig gehaltenes Präparat gab c = 0,0553. [13]) zwischen — 77°,75 und — 40°. [14]) dagegen zwischen — 78° und + 10: c = 0,03065.

*) Die Atomgewichte sind, mit Berücksichtigung neuerer Data, berechnet aus den Versuchen von Berzelius für: Al, Mn, Fe, As, Rh.

§ 29.

Die in der Columne A. c dieser Tabelle verzeichneten Produkte aus Wärmecapacität und Atomgewicht sollten nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze für alle Elemente denselben Werth haben. Dass dieses nicht der Fall ist, kann, abgesehen von der zum Theil noch grossen Unsicherheit in der Bestimmung der Wärmecapacität und des Atomgewichtes, daher rühren, dass die Wärmecapacität mit der Temperatur und den Zuständen der Stoffe veränderlich, und zwar für verschiedene Stoffe in verschiedener Weise veränderlich ist, oder vielmehr, dass die unter c aufgeführten Werthe gar nicht die eigentliche specifische Wärme darstellen. Es ist wahrscheinlich, dass für letztere das Gesetz, wenn auch mit einigen Ausnahmen, streng gültig ist. Die Grösse aber, welche in unseren Experimenten als specifische Wärme gemessen wird, setzt sich zusammen aus der eigentlichen oder wahren specifischen Wärme, d. i. derjenigen Wärmemenge, welche nur zur Erhöhung der Temperatur dient und als Wärme vorhanden bleibt, und aus einer zweiten Wärmequantität, welche, indem sie aufhört Wärme zu sein, zur Ausdehnung der Substanz und anderer innerer Arbeit, überhaupt zur Aenderung derjenigen Function verbraucht wird, welche Clausius*) als Disgregation bezeichnet hat.

Wenn aber auch die Unterschiede, welche die Atomwärmen der verschiedenen Elemente zeigen, grösstentheils sich erklären lassen aus der Ungleichheit der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärmemengen, so scheint eine solche Erklärung doch nicht in allen Fällen zulässig zu sein.

Pd, Sn, Te, Au, Pt. Jr. Os; von Stas für Na, S, K, Ag, Pb; von Erdmann und Marchand für Cu, Se, Hg; von Axel Erdmann für Zn; von Marchand und Scheerer für Mg; von Svanberg und Norlin für Fe; von Berlin für Mo; von Schneider für Sb, Wo, Bi; von Marignac für Br, J; von Pelouze für As, Si; von Russell für Co, Ni; von Schrötter für P; von v. Hauer für Cd; von Diehl für Li.

*) S. 79 seiner Abhandlung: Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit. Pogg. Ann. 1862 Bd. 116 S. 73.

Die specifische Wärme des krystallisirten Bor's fand Regnault zu 0,225 bis 0,262*), die des Kohlenstoffes als Diamant zu 0,146 bis 0,148**). Man müsste nun, damit für diese Stoffe das Dulong-Petit'sche Gesetz auch nur entfernt zuträfe das Atomgewicht des Bors doppelt, das des Kohlenstoffes gar dreifach so gross annehmen, als wir es oben aus der Avogadroschen Hypothese bestimmt haben. Denn die dort (§ 21) berechneten Atomgewichte ($B = 11{,}0$ und $C = 12{,}0$) geben die Wärmecapacität der Atome:

für Bor $A \,.\, c = 2{,}47$ bis $2{,}88$

für Kohlenstoff „ $= 1{,}75$ „ $1{,}78$

Das verdoppelte, resp. verdreifachte Atomgewicht würde aber nicht nur mit der Avogadro'schen Hypothese in Widerspruch gerathen, sondern überhaupt fast alle Thatsachen und Analogien gegen sich haben.

Andererseits ist aber nicht wohl anzunehmen, die Verschiedenheit der (scheinbaren) Atomwärme des Kohlenstoffes (1,78) von der z. B. des Siliciums (5,04) oder gar der Zinnes (6,61) rühre daher, dass in letzteren beiden und allen übrigen Elementen mehr Wärme zu innerer Arbeit verbraucht werde als im Kohlenstoffe. Es müsste dann diese zur Aenderung der Disgregation verbrauchte Wärme mindestens gleich sein dem Ueberschusse der Atomwärme dieser Elemente über die des Kohlenstoffes, sie müsste also wenigstens etwa $\frac{2}{3}$ oder gar $\frac{3}{4}$ aller zugeführten Wärme betragen, was anzunehmen, nach den Erfahrungen auf anderen Gebieten der Wärmetheorie, nicht erlaubt sein dürfte.

§ 30.

Zur Erklärung der auffallenden Thatsache, dass demnach das Dulong-Petit'sche Gesetz zwar für die grosse

---

*) 1861 a. a. O.

**) 1840 a. a. O. Thierkohle gab die sp. W. = 0,261, Holzkohle = 0,242, natürlicher und künstlicher Graphit 0,197 bis 0,203. Diese Zahlen stellen aber die Wärmecapacität nicht genau dar, da nach Regnault's eigenen Versuchen poröse Körper sich beim Eintauchen in Wasser durch Einsaugen des Wassers erwärmen, wodurch die specifische Wärme zu gross gefunden wird.

Mehrzahl der Elemente, aber nicht für alle zu gelten scheint, hat neuerdings H. Kopp*) eine Hypothese aufgestellt, welche diese scheinbare Anomalie im Verhalten sonst analoger Substanzen mit ganz ähnlichen Unterschieden in den Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe vergleicht, und dadurch sehr glücklich die Schwierigkeit zu beseitigen scheint. Kopp weist darauf hin, dass häufig einzelne Atome sogenannter Elemente in Verbindungen durch Gruppen von Atomen (z. B. K durch NH_4: H durch NO_2**) etc.) ersetzt werden können, ohne dass dadurch die wesentlichsten Eigenschaften dieser Verbindungen sehr erheblich verändert würden. Er ist nun zu der Annahme geneigt, ähnlich wie das Kalium zum Ammonium verhalte sich das Silicium zum Zinn, und überhaupt die Elemente mit kleinerer Wärmecapacität zu denen mit grösserer. Mit anderen Worten, er neigt zu der Ansicht, die sogenannten chemischen Elemente, gegen deren wirkliche Einfachheit schon öfter gewichtige Zweifel erhoben wurden, seien selbst wieder Verbindungen anderer Elemente, und zwar Verbindungen verschiedener Ordnung, so dass die mit kleinerer Atomwärme, wie Kohlenstoff und Bor einfachere Verbindungen jener neuen Elemente, die mit grösserer aber complicirtere darstellten. Diese Hypothese stellt eine vollständige Analogie her zwischen den bisher unzerlegten und den schon jetzt als zusammengesetzt erkannten Stoffen, für welche letztere ebenfalls das Gesetz empirisch erkannt ist, dass die Wärmecapacität ihrer Molekeln caeteris paribus um so grösser ist, aus je mehr Atomen dieselben bestehen.

Erkennt man die Berechtigung dieser Hypothese an, so wird, wie Kopp hervorhebt, die Geltung des Dulong'schen Gesetzes nicht bloss zweifelhaft für die Stoffe, welche die grössten Abweichungen von demselben zeigen, sondern auch für solche, welche wie Silicium, Schwefel u. a. in der Wärmecapacität den Anforderungen desselben erheblich näher kommen, für welche man daher, existirten nicht jene

*) Ann. Chem. Pharm. 1863 Bd. 126 S. 370.

**) häufig NO_4 oder ursprünglich NO_4 geschrieben.

weiter gehenden Ausnahmen, das Gesetz wohl geneigt sein könnte gelten zu lassen.

Wenn aber dadurch die Kopp'sche Hypothese, indem sie an die Stelle eines einfachen Gesetzes, das man erkannt zu haben glaubte, ein viel verwickelteres setzt, und so unsere Einsicht in das Wesen der Dinge geringer erscheinen lässt, als sie uns bisher erschienen ist, so dürfte dieser scheinbare Rückschritt der Erkenntniss gerade der Anfang eines mehr gesicherten Fortschrittes sein.

Welches aber auch die Zulässigkeit oder Nothwendigkeit dieser Hypothese sein möge, soviel geht auch ohne dieselbe aus den bekannten Thatsachen unmittelbar hervor, dass die Kenntniss der Wärmecapacität allein nicht zureichend ist, um die Atomgrösse eines Elementes zu bestimmen.

§ 31.

Vergleicht man aber, wie dies Cannizzaro*) in sehr eleganter Weise gethan hat, die aus der Dulong-Petit'schen Hypothese gefolgerten sogenannten thermischen Atomgewichte mit den aus Avogadro's Hypothese erschlossenen, so begegnet man denselben Werthen für fast alle Elemente, deren Atomgewicht auf beiden Wegen ermittelt werden konnte. In den in § 20 und 21 mitgetheilten Tabellen finden sich dieselben Werthe wie in der in § 28 verzeichnet für:

Br, J, S, Se, Te, P, As, Hg, (Cd), Zn, Sb, Bi, Sn.

Für das Cadmium konnte aus der Avogadro'schen Hypothese nur das Molekular-, nicht das Atomgewicht abgeleitet werden; aber ersteres fällt zusammen mit dem aus dem Dulong-Petit'schen Gesetze gefolgerten Atomgewichte. Es sind also auch für dieses Element beide Hypothesen in Uebereinstimmung, und, wie die des Quecksilbers, besteht auch die Molekel des Cadmiums aus einem einzigen Atom.

Für das Silicium kommt der aus der Hypothese Avogadro's gefolgerte Werth des Atomgewichtes den Forderungen

---

*) a. a. O.

des Dulong-Petit'schen Gesetzes wenigstens näher als jeder sonst mögliche. Nur Bor und Kohlenstoff bilden eine ganz unbestreitbare Ausnahme.

Die Uebereinstimmung zwischen den auf zwei so verschiedenen Wegen erschlossenen Werthen der Atomgewichte einer so grossen Zahl von Elementen zeigt jedenfalls so viel, dass die so bestimmten Grössen in mehr als einer einzigen Hinsicht einander analog und gleichartig sind, und eine sachliche, nicht etwa eingebildete Bedeutung für die chemische Statik haben. Diese Bedeutung wird ihnen bleiben, mag man später lernen sie weiter zu zerlegen oder nicht.

§ 32.

Die Wärmecapacität dieser bis jetzt unzerlegten und daher mit dem Namen der Atome bezeichneten Grössen scheint, in der Regel wenigstens, nicht erheblich verändert zu werden, wenn die Atome sich zu Verbindungen vereinigen. Die Molekel jeder Verbindung scheint im festen Aggregatzustande, wenigstens angenähert, dieselbe Capacität zu haben, welche den in ihr enthaltenen Atomen im isolirten Zustande zukommt.

So z. B. ist die specifische Wärme des Jodbleies nach Regnault = 0,0427, die des Bromblcies = 0,0533. Multiplicirt man diese Zahlen mit den Molekulargewichten $Pb\,J_2$ = 460,6 und $Pb\,Br_2$ = 366,9, so erhält man die Molekularcapacitäten 19,7 und 19,6. Die Summen der Capacitäten der in diesen Verbindungen enthaltenen Atome ergeben sich aber aus der Tabelle in § 28.

für das Jodblei zu $6{,}50 + 2 \times 6{,}86 = 20{,}22$
„ „ Bromblei „ $6{,}50 + 2 \times 6{,}74 = 19{,}98$

Man würde also, wäre etwa die Capacität des Bromes oder Jodes unbekannt, nicht sehr irren, wollte man dieselbe dadurch berechnen, dass man von der bekannten Capacität des Brom- und des Jodbleies die des darin enthaltenen Bleies abzöge und die Reste als die Capacitäten des Brom's und des Jodes betrachtete.

In der That hat man

$$19{,}7 - 6{,}5 = 13{,}2 = 2 \times 6{,}60 \text{ für Jod}$$
$$\text{und } 19{,}6 - 6{,}5 = 13{,}1 = 2 \times 6{,}55 \text{ für Brom,}$$

wenig abweichend von den direkt gefundenen Werthen 6,86 und 6,74.

Berechnungen dieser Art sind öfter mit Glück versucht worden. So hat z. B. Regnault aus der Capacität, welche den Verbindungen der Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium zukommt, für die sogenannten thermischen Atome dieselben Werthe erschlossen, welche er später aus der Capacität der isolirten Metalle ableiten konnte. Dasselbe gilt vom Magnesium. Für Calcium, Strontium und Barium dagegen fehlt bis jetzt noch die direkte Bestätigung.

Es ist zu solcher Berechnung der Capacität eines Elementes nicht einmal erforderlich, dass die aller übrigen in der untersuchten Verbindung enthaltenen bekannt sei. Es genügt, die Aenderung zu kennen, welche die Capacität der Verbindung erfährt, wenn das Element von unbekannter Capacität durch ein solches von bekannter ersetzt wird. So bleibt z. B. die Molekularcapacität einer Bleiverbindung annähernd ungeändert, wenn in derselben das Blei durch Calcium, Barium oder Strontium oder umgekehrt ersetzt wird. Wir schliessen daraus, dass die sich gegenseitig vertretenden Quantitäten gleiche Capacität haben, dass folglich die Mengen jener drei leichten Metalle, welche ein Atom oder 207,0 Gewichtstheile Blei ersetzen, die (thermischen) Atome dieser Metalle darstellen.

Auf diesem Wege lässt sich noch für eine Anzahl von Elementen das Atomgewicht erschliessen. Diese Bestimmungen haben um so grössere Sicherheit und Zuverlässigkeit, je grösser die Zahl der Verbindungen ist, auf deren bekannte Wärmecapacität sie sich stützen. Der höchste Grad der Wahrscheinlichkeit kommt nachstehenden auf diesem Wege erschlossenen Atomgewichten zu (deren Zahlenwerthe wie früher nach den analytischen Bestimmungen der neben denselben genannten Forscher corrigirt sind).

Chlor	Cl =	35,46 (Stas)
Barium	Ba =	137,1 (Marignac)
Strontium	Sr =	87,6 „
Calcium	Ca =	40,0 (Erdmann u. Marchand).

Die Wärmecapacität, welche diesen Quantitäten in ihren Verbindungen zukommt, entspricht vollständig dem Gesetze von Dulong und Petit; sie ist etwas grösser als 6. Für das Chlor ist ausserdem dieses aus der Wärmecapacität bestimmte Atomgewicht identisch mit dem aus dem Volumen seiner gasförmigen Verbindungen gefolgerten (Tabelle in § 20.).

§ 33

Aber nicht für alle Elemente ergiebt sich dieselbe Uebereinstimmung zwischen der Avogadro'schen und der Dulong-Petit'schen Hypothese. Wäre dieselbe durchweg vorhanden, hätten also die nach Avogadro's Hypothese bestimmten Atome aller Elemente in ihren Verbindungen die vom Dulong'schen Gesetze geforderte Capacität, so müsste die Capacität der Molekel jeder Verbindung, dividirt durch die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome, annähernd die Zahl 6 ergeben, die ja die vom Dulong-Petit'schen Gesetze geforderte Capacität eines einzelnen Atomes darstellt.

Man erhält diesen Quotienten allerdings für die Verbindungen solcher Elemente, welche auch im isolirten Zustande dem Gesetze genügen; man erhält aber Quotienten, welche kleiner sind als die Zahl 6, für die Verbindungen derjenigen Elemente, welche wie Bor, Kohlenstoff und Kiesel dem Gesetze nicht folgen, und ebenfalls für die Verbindungen einiger Elemente, welche isolirt bisher nicht im festen Zustande untersucht werden konnten, besonders des Sauerstoffes, des Wasserstoffes, Stickstoffes und auch des Fluors. Etwas kleiner als 6 sind auch die Quotienten, welche die Verbindungen des Schwefels ergeben.

Kopp*) schliesst hieraus, dass die genannten Elemente weder isolirt, noch in ihren Verbindungen dem Dulong-

---

*) a. a. O. S. 368.

Petit'schen Gesetze folgen. Er weiset aber nach, dass die Beobachtungen die Ansicht rechtfertigen, die Capacität jedes Atomes bleibe annähernd stets dieselbe, möge nun das Atom in einer sogenannten einfachen Substanz oder in irgend einer zusammengesetzten Verbindung enthalten sein, vorausgesetzt nur, dass diese Substanz sich im starren Zustande befinde, und die Temperatur erheblich entfernt sei vom Schmelzpunkte der Substanz.

Er hat nun, auf dieser Ansicht fussend, die Capacitäten der Atome auch der nicht im isolirten Zustande untersuchten Elemente aus der ihrer Verbindungen berechnet, indem er von der letzteren die direckt gemessene Capacität der in ihnen enthaltenen anderen Elemente abzog. Er findet so für

	Atom	Capacität
Sauerstoff	16	etwa = 4
Wasserstoff	1	„ = 2,3.

Ferner berechnet er in derselben Weise aus der Capacität ihrer Verbindungen für

	Atom	Capacität
Kohlenstoff	12	etwa = 1,8.
Silicium	28,5	„ = 4
Bor	11,0	zwischen 2 und 3
Schwefel*)	32,07	etwa = 5,2

welche Zahlen mit den für die isolirten Elemente direct gefundenen in Uebereinstimmung sind.

§ 34.

Nachdem so die von Dulong und Petit aufgestellte Regel sehr erhebliche Einschränkungen erfahren, könnte der Werth derselben für die Ermittelung der Atomgewichte sehr zweifelhaft erscheinen. Vergleicht man aber die beiden Gruppen von Elementen, für welche die Regel zutrifft, und für welche sie nicht gilt, so ergiebt sich, dass diese beiden

---

*) Die Capacität des Schwefels im isolirten Zustande fand K. zwischen 47° und mittlerer Temperatur erheblich niedriger, als Regnault zwischen 98° und Mitteltemperatur, nämlich etwa gleich dem angegebenen Werthe 5,2. K. hält die von R. gefundene Zahl mit den für die anderen Elemente ermittelten nicht vergleichbar, weil die Temperatur von 98° dem Schmelzpunkte schon zu nahe liegt.

Gruppen sich durch die Grösse ihrer Atomgewichte wesentlich unterscheiden. Die Atomgewichte aller Elemente, welche sehr erhebliche Abweichungen von dem Gesetze zeigen, sind kleiner als das des Fluors (19); die derjenigen, welche von dem Gesetze weniger abweichen, sind nicht grösser als das des Chlores (35,46). Andererseits folgen, wie es scheint, alle Elemente dem Gesetze, deren Atomgewicht diese Zahl überschreitet, während nur zwei Elemente mit kleinerem Atomgewichte, Natrium und Lithium, wenn anders deren Wärmecapicität richtig bestimmt ist*), dem Gesetze entsprechen. Die beiden anderen Metalle, deren Atomgewichte ebenfalls kleiner als 35 sind, Magnesium und Aluminium, haben sowohl isolirt, als in ihren Verbindungen eine kleinere Capacität ergeben, als das Gesetz verlangt.**)

§ 35.

Die Elemente nun mit kleinen Atomgewichten, für welche die Regel von Dulong und Petit versagt oder nur annähernd zutrifft, gehören aber grösstentheils zu denjenigen, welche vorzugsweise gasförmige oder leicht flüchtige Verbindungen bilden, deren Atomgewichte also nach der Avogadro'schen Regel bestimmt werden können. Beide Hülfsmittel ergänzen sich also in höchst willkommener Weise. Da aber die Bestimmung der Atomgewichte nach Avogadro's Hypothese keinerlei Ausnahmen zu berücksichtigen braucht, vielmehr auf alle Elemente anwendbar ist, welche gasförmige Verbindungen eingehen, so verdient sie vor dem Schlusse aus der Wärmecapacität den Vorzug. Wir haben

---

*) Vergl. u. a. Pape's Kritik, Pogg. Ann. 1863 Bd. 120 S. 579 ff. Es ist bemerkenswerth, dass nach Regnault's eigenen Bestimmungen den Verbindungen des Lithiums eine kleinere Molekularcapacität zukommt als den entsprechenden des Natriums, und diesen eine kleinere als denen des Kaliums. Darnach sollte die Capacität des Lithiums und Natriums im isolirten Zustande kleiner sein, als sie Regnault gefunden.

**) Schon bei seinen ersten Untersuchungen bemerkte Regnault, dass bei analogen und namentlich bei isomorphen Stoffen die Molekularcapacität um so grösser sei, je grösser das Molekulargewicht. S. Ann. chim. phys. [3] 1841 T. I. p. 198; 1843 T. IX p. 341 a. a. O.

aber gesehen (§ 23), dass die Regel Avogadro's das Atomgewicht nicht zu klein, wohl aber zu gross ergeben kann; zu gross nämlich in den Fällen, wo nur solche Verbindungen eines Elementes im gasförmigen Zustande bekannt sind, welche mehr als ein Atom dieses Elementes in jeder Molekel enthalten.

So würde z. B. aus der Dichte des gasförmigen Eisenchlorids (= 11,39 nach Deville und Troost) das Atomgewicht des Eisens, wenn man nur 1 Atom in der Molekel annähme, zu 112 statt 56 gefunden werden. Erstere Quantität hat aber die Wärmecapacität 12,8, also die von zwei sogenannten thermischen, d. i. aus der Regel von Dulong und Petit bestimmten Atomen. Wir schliessen daraus, dass im Eisenchlorid zwei Atome Eisen enthalten seien, seine Formel daher Fe_2Cl_6 zu schreiben sei. Ganz dasselbe gilt vom Chlor-, Brom- und Jodaluminium. In dieser Weise kann manchmal die Kenntniss der Wärmecapacität dienen, die aus der Dichte gasförmiger Stoffe erschlossenen Atomgewichte zu controliren und zu corrigiren.

Da für alle Elemente mit grösseren Atomgewichten und ausserdem, wenigstens angenähert, für alle Metalle das Dulong-Petit'sche Gesetz sich zutreffend erwiesen hat, so kann man für diese unbedenklich, wo gasförmige Verbindungen unbekannt, also Avogadro's Hypothese nicht anwendbar ist, das Atomgewicht aus der specifischen Wärme erschliessen. Die so bestimmten Werthe sind, wie wir gesehen haben, in Uebereinstimmung mit denen, welche man für einige Metalle und für Metalloide mit hohem Atomgewicht aus der Dichte ihrer gasförmigen Verbindungen hat bestimmen können.

Nur für Elemente mit niedrigem Atomgewicht erscheint der Schluss aus der specifischen Wärme im allgemeinen gewagt; für diese ist also die Kenntniss gasförmiger Verbindungen zur sicheren Bestimmung des Atomgewichtes erforderlich.

§ 36.

Wo die Beobachtungen nicht so weit geführt sind, dass eines der beiden besprochenen Hülfsmittel anwendbar ist,

pflegt man nicht selten den Isomorphismus zur Bestimmung des Atomgewichtes zu benutzen. Ist von einem Elemente weder eine gasförmige Verbindung noch die Wärmecapacität bekannt, kann also das Atomgewicht desselben auf den angegebenen Wegen nicht bestimmt werden, vermag aber dieses Element ein anderes, dessen Atomgewicht durch eines der besprochenen Mittel bestimmt ist, in irgend einer Verbindung ohne Aenderung der Krystallform zu ersetzen, so betrachtet man diejenige Quantität als sein Atomgewicht, welche in einer solchen Verbindung ein Atom des anderen Elementes zu ersetzen vermag.

Diese sich gegenseitig vertretenden Quantitäten isomorpher Elemente sind nämlich, wie bereits für zahlreiche Fälle nachgewiesen ist, in der Regel wenigstens, identisch mit den aus den Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit gefolgerten Atomgewichten. So ist z. B. das überchlorsaure Kali dem übermangansauren isomorph. Ersteres enthält 35,46 Gew. Th. Chlor an Stelle von 55,1 Gew. Theilen Mangan in letzterem Salz.

Dies sind die in den mitgetheilten Tabellen aufgeführten Atomgewichte. Jedes der Salze enthält ausserdem noch ein Atom Kalium und vier Atome Sauerstoff, ihre Zusammensetzung wird also ausgedrückt durch die Formeln

$$K\,Mn\,O_4 \text{ und } K\,Cl\,O_4,$$

welche der vom Isomorphismus geforderten analogen Zusammensetzung dieser Verbindungen einen einfachen Ausdruck geben. Nach den früher gebräuchlichen, sogenannten Aequivalentformeln

$$KO{,}Mn_2O_7 \text{ und } KO,\ ClO_7$$

erschien die atomistische Zusammensetzung dieser beiden isomorphen Salze nicht analog, da 2 Atome Mangan an Stelle von einem Atome Chlor angenommen wurden.

Solcher Beispiele lassen sich noch viele aufführen, welche zeigen, dass durch Annahme der aus der Avogadro'schen und aus der Dulong-Petit'schen Hypothese gefolgerten Atomgewichte die analoge Constitution isomorpher Verbindungen in den mit diesen Atomgewichten geschrieben Zusammen-

setzungsformeln deutlich hervortritt, während sie bei Annahme anderer Atomgewichte gar nicht erscheinen würde.

§ 37.

Ganz besonders aber zeigt sich die Berechtigung der angegebenen für die Bestimmung der Atomgewichte leitenden Gesichtspunkte darin, dass durch Einführung der wie angegeben bestimmten Atomgewichte nicht nur ähnlich und analog sich verhaltenden Substanzen eine analoge atomische Zusammensetzung zugeschrieben wird, sondern auch in den zahlreichen Zersetzungen und Umwandlungen, welche die Stoffe erleiden, vielfache schlagende Analogien hervortreten, welche vor der Annahme der neuen Atome völlig verdunkelt und verdeckt waren.

Letzterer Umstand hat am meisten dazu beigetragen, den beiden schon vor so langer Zeit aufgestellten Fundamentalhypothesen allgemeine Geltung zu verschaffen. Erst als die aus denselben gefolgerten Atomgewichte sich als die Quantitäten erwiesen, welche bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen in Wechselwirkung treten, und es sich zeigte, dass bei Annahme anderer Atomgewichte die chemischen Umsetzungen sich weniger gut unter allgemeine Gesichtspunkte bringen lassen, erst da trat der hohe Werth jener Hypothesen klar hervor und verschaffte ihnen den Sieg über langjährige ihnen entgegenstehende, wenig begründete Gewohnheiten und Anschauungen.

Beide Hypothesen, und namentlich die Avogadro's hat a priori eine solche Wahrscheinlichkeit für sich, dass eine Ablehnung derselben nur dann geboten erscheinen würde, wenn sich die schlagendsten Gründe gegen dieselbe geltend machten. Dies ist aber durchaus nicht der Fall; vielmehr sprechen gerade auch die von rein chemischen Thatsachen hergenommenen Gründe durchweg für, und kaum jemals gegen diese Hypothese.

Mit vollem Rechte schrieb A. Laurent schon vor 10 Jahren*), dass, wenn man von der Avogadro'schen Hy-

---

*) Méthode de chémie, p. 8 9.

pothese ausgeht, man diejenigen chemischen Formeln erhält, welche die grösste Einfachheit zeigen; die Analogien der Körper am besten hervortreten lassen; am besten übereinstimmen mit den Regelmässigkeiten in den Siedpunkten und mit dem Isomorphismus; die Metamorphosen der Stoffe am einfachsten erklären lassen; kurz, vollständig allen Anforderungen der Chemiker Genüge leisten.

§ 38.

Die reale Bedeutung der Hypothese Avogadro's zeigt sich aber ganz besonders darin, dass erst nachdem sie angenommen, die wesentlichsten derjenigen Gesetze erkannt worden, nach welchen die Atome zu Verbindungen zusammentreten. Aus der Avogadro'schen Anschauung heraus haben sich die Anfänge einer allgemeinen chemischen Theorie entwickelt, welche die atomistische Constitution der Verbindungen und bereits manche ihrer Eigenschaften aus den den einzelnen Atomen inwohnenden eigenthümlichen, für die verschiedenen Elemente charakteristischen unveränderlichen Kräften und Eigenschaften zu erklären bestrebt ist. Mit der beginnenden Entwickelung dieser Theorie ist der Anfang gemacht zu einer Statik der Atome, sie bezeichnet eine neue Epoche in der Geschichte der chemischen Statik.

Zur Darlegung dieser bis jetzt gewonnenen Anfänge einer Statik der Atome wollen wir uns jetzt wenden, nachdem wir im vorigen die Hülfsmittel betrachtet haben, welche zu einer in sich consequenten und den thatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Bestimmung der relativen Massen der Atome geführt haben. Diese relativen Massen der Atome, die Atomgewichte, wie sie auf den angegebenen Wegen bestimmt wurden, bilden die Grundlage dieser Statik der Atome. Sie sind die unveränderlichen Grössen, die Constanten der Theorie.

Um nun die allgemeinen Gesetze zu erkennen, nach welchen diese Atome zu Verbindungen zusammentreten, ist es erforderlich und ausreichend, die Zusammensetzung je einer Molekel jeder Verbindung oder was dasselbe sagt, die Zusammensetzung je eines solchen kleinsten Theilchens

jeder Substanz kennen zu lernen, welches nicht weiter getheilt werden kann, ohne dass dadurch die Natur der Substanz eine andere wird. Die Grösse solcher mit dem Namen der Molekeln belegten Gruppen von Atomen mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, gelingt zunächst nur für gasförmige Verbindungen und zwar vermittelst der oft erwähnten Hypothese Avogadro's, dass alle Gase in gleichen Räumen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, dass folglich das Molekulargewicht der Dichte proportional ist ($M = 28{,}943 . d$; s. § 14).

Wir behalten die oben definirte Einheit bei, setzen also die Masse einer Molekel des Wasserstoffgases $= 2 = 2\,H$, und drücken die Molekulargewichte aller übrigen Stoffe, wie sie sich aus Avogadro's Hypothese ergeben, aus durch die üblichen Zeichen für die die Molekel zusammensetzenden Atome. Wir schreiben also, um den technischen Ausdruck zu gebrauchen, Molekularformeln, deren jede diejenige Quantität jeder Substanz darstellt, welche im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie zwei Gewichtstheile Wasserstoffgas.

§ 39.

Um die einfachsten Fälle vor uns zu haben, stellen wir zunächst die Molekularformeln auf für alle diejenigen im Gaszustande bekannten Verbindungen, welche nur zwei verschiedene Elemente und von einem derselben in jeder Molekel nur ein einziges Atom enthalten.

Dieser Bedingung genügen die nachstehend verzeichneten vier Gruppen von Verbindungen:

I.

HCl	HBr	HJ.
Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff

II.

OH_2	OCl_2	SH_2	SeH_2
Wasser	Unterchlorigsäureanhydrid	Schwefelwasserstoff	Seelenwasserstoff
TeH_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2.
Tellurwasserstoff	Quecksilberchlorid	Quecksilberbromid	Quecksilberjodid

III.

NH_3	PH_3	PCl_3	AsH_3
Ammoniak	Phosphorwasserstoff	Chlorphosphor	Arsenwasserstoff.
$AsCl_3$	AsJ_3	SbH_3	$SbCl_3$
Chlorarsen	Jodarsen	Antimonwasserstoff	Chlorantimon.
	$BiCl_3$	BCl_3	BF_3
	Chlorwismuth	Chlorbor	Fluorbor.

IV.

CH_4	CCl_4	$SiFl_4$	$SiCl_4$
Grubengas	Chlorkohlenstoff	Fluorsilicium	Chlorsilicium.
$TiCl_4$	$ZrCl_4$	$SnCl_4$	
Chlortitan	Chlorzirkon	Chlorzinn.	

Diese vier Gruppen unterscheiden sich dadurch auf den ersten Blick von einander, dass mit dem einen Atom des einen Bestandtheiles in der ersten wieder ein einziges Atom des anderen, in der zweiten deren zwei, in der dritten drei und endlich in der vierten ihrer vier vereinigt sind. Eine Vereinigung von mehr als vier Atomen eines Elementes mit einem einzigen eines anderen ist bis jetzt in Verbindungen, welche nur zweierlei Bestandtheile enthalten, im gasförmigen Zustande nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Ausser den vorstehend aufgeführten, ist von solchen Verbindungen zweier Elemente, welche von dem einen nur ein einziges Atom enthalten, die Dichte im Gaszustande und folglich die Molekulargrösse nur noch für folgende gemessen worden:

$HgCl$*)	$HgBr$*)	CO**)	NO**)
Quecksilberchlorür	Quecksilberbromür	Kohlenoxyd	Stickoxyd
ON_2	SO_2	SeO_2	CO_2
Stickoxydul	schweflige Säure	selenige Säure	Kohlensäure
CS_2		SO_3	
Schwefelkohlenstoff		Schwefelsäureanhydrid.	

Aus Gründen, die später hervortreten werden, lassen wir diese zunächst ausser Betracht und beschäftigen uns nur mit den zuerst aufgeführten vier Gruppen.

---

*) s. weiter unten § 67.

**) s. § 47.

§ 40.

Diese vier Gruppen umfassen die vier einfachsten Combinationen von Atomen, von 1 und 1, 1 und 2, 1 und 3, 1 und 4. Die drei ersten dieser Combinationen bilden unter den Namen von Typen die Grundlagen des Gerhardt'schen sogenannten typischen Systemes, wie er es in seinem oben erwähnten Lehrbuche dargestellt hat, des Systemes, dem das Lehrgebäude der Chemie wesentlich seine gegenwärtige Gestaltung verdankt. Gerhardt benennt diese drei Typen nach einzelnen ihrer Repräsentanten, den ersten den Typus der Salzsäure oder des Wasserstoffes (weil nach der Avogadro'schen Hypothese auch die Wasserstoffmolekel H H eine Combination von 1 : 1 darstellt), den Zweiten den Typus des Wassers (auch wohl des Schwefelwasserstoffes), den dritten den des Ammoniaks. Kekulé hat 1857*) gezeigt, dass diesen Typen der vierte, die Combination 1 : 4 umfassende hinzugefügt werden muss, den man als Typus des Grubengases zu bezeichnen pflegt.

Die Aufstellung dieser Typen und die Classification aller chemischen Verbindungen nach denselben als Schablonen ist darum von so weitgreifendem Einflusse und so grosser Bedeutung geworden, weil sie der Ausdruck ist für gewisse reale und fundamentale Eigenschaften der Materie, welche mehr als alle anderen die Constitution der chemischen Verbindungen zu beherrschen und zu bestimmen scheinen. Der Versuch Gerhardt's war der Anfang zur Lösung der Aufgabe, von der Laurent sagte**): „établir une théorie des types, c'est établir une classification chimique basée sur le nombre, la nature, les fonctions et l'arrangement tant des atomes simples que des atomes composés. Aus dem Gerhardt'schen Systeme heraus haben sich in der That bereits die ersten Keime einer Statik der Atome entwickelt.

---

*) S. 133 seiner Abhandlung: „Ueber die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale." Ann. Chem. Pham. Bd. 104 S. 129.

**) Méthode de chimie p. 358.

§. 41.

Schon ein flüchtiger Blick auf die vier Gruppen von Verbindungen lehrt, dass die Elemente, deren einzelne Atome Verbindungen nach dem zweiten, dritten und vierten Typus bilden, für jeden dieser drei Typen andere sind, während die vier Elemente, welche in den bis jetzt bekannten Verbindungen nach dem ersten Typus vorkommen, auch in allen übrigen Gruppen, und zwar in jeder in verschiedener Zahl auftreten, so dass gerade durch ihre Anzahl der Typus der Verbindung bedingt wird.

Diese vier Elemente nun, welche die Verbindungen des ersten Typus bilden, Chlor, Brom, Jod und Wasserstoff (zu denen wahrscheinlich noch das Fluor kommen würde wenn die Dichte des Fluorwasserstoffgases H Fl bekannt wäre), haben das eigenthümliche, dass sie unter sich nur solche g a s f ö r m i g e Verbindungen eingehen, welche dem ersten Typus angehören. Auch die Elemente selbst im sogenannten isolirten Zustande fallen unter diesen Typus; denn ihre Molekeln bestehen, wie wir gesehen haben, aus je zwei Atomen:

$$\mathrm{H\,H}\ ;\ \mathrm{Cl\,Cl}\ ;\ \mathrm{Br\,Br}\ ;\ \mathrm{J\,J.}$$

Bei chemischen Umsetzungen dieser Stoffe untereinander wird immer jede Molekel halbirt, und es entstehen nur wieder Verbindungen nach dem ersten Typus, z. B.

H H	+	Cl Cl	=	H Cl + H Cl
Wasserstoff		Chlor		Salzsäure
(1 Mol.)		(1 Mol.)		(2 Mol.)

Die aus Chlor und Wasserstoff entstandene Salzsäure vermag kein Chlor oder Wasserstoffgas mehr aufzunehmen, sie übt auf dieselben keinerlei chemische Wirkung mehr aus. Dasselbe gilt von allen übrigen Verbindungen nach dem ersten Typus. In die Molekel derselben wird kein drittes Atom von einem der genannten Elemente mehr aufgenommen, es sei denn, dass eines der zwei vorhandenen durch dasselbe ausgeschieden würde. Eine Vereinigung

von drei oder mehr Atomen zu einer Molekel findet nie statt*)

Wir müssen daraus schliessen, dass, wenn ein Atom dieser Elemente mit einem anderen sich verbunden hat, es keines weiter mehr zu binden vermag, seine Verwandtschaft also durch diese Verbindung mit einem einzigen anderen Atome vollkommen gesättigt ist. Seine Sättigungscapacität erstreckt sich also nur auf ein einziges anderes Atom.

§ 42.

Man sieht nun sofort, dass den Atomen derjenigen Elemente, welche Verbindungen nach dem 2ten, 3ten oder 4ten Typus eingehen, die doppelte, resp. eine dreifach oder vierfach so grosse Sättigungscapacität zugeschrieben werden muss, als den Atomen der eben besprochenen Art zukommt. In der That, ein Sauerstoffatom vermag doppelt soviel Wasserstoff zu binden als ein Chloratom, ein Atom Stickstoff die dreifache, und ein Atom Kohlenstoff gar die vierfache Zahl. Mehr aber vermögen auch diese Elemente nicht zu fesseln. Die Verwandtschaftskraft, die Affinität, ist erschöpft für Sauerstoff, Schwefel, Selen etc. durch die Vereinigung mit zwei Atomen der ersten Art, z. B. mit zwei Atomen Wasserstoff; für Stickstoff, Phosphor und die übrigen Elemente der dritten Gruppe erst durch die Verbindung mit drei, für Kohlenstoff, Kiesel etc. mit vier Atomen der ersten Art. Es sind demnach für die vier aufgestellten Typen die vier Gruppen von Elementen charakteristisch; und umgekehrt unterscheiden sich diese vier Gruppen scharf von einander durch den Typus ihrer Verbindungen mit Atomen der ersten Art.

§ 43.

Man unterscheidet die vier Gruppen von Elementen gewöhnlich nach einer traditionellen, aber nicht sonderlich

---

*) nicht gasförmige Vereinigungen von mehr als zwei Atomen werden später erwähnt werden.

gut gewählten Bezeichnung, als „ein-, zwei-, drei- und vieratomige“ oder „ein-, zwei-, drei- und vierbasische.“

Erstere Ausdrücke sind ungeeignet, weil man nicht wohl von „einatomigen etc. Atomen“ reden kann.*) Die Ausdrücke „einbasisch etc.“ erinnern daran, dass die Lehre von der mehrfachen Sättigungscapacität ihren Ursprung herleitet aus den classischen Untersuchungen Liebigs über die mehrbasischen organischen Säuren.**) Da wir aber gewohnt sind, unter basisch einen Gegensatz zu sauer (im chemischen Sinne) zu verstehen, so lässt sich auch dieser Ausdruck nicht wohl auf die Atome anwenden. Es scheint aber nicht ganz leicht, einen anderen, zugleich bequemen und treffenden Ausdruck an die Stelle zu setzen. Das richtigste und strengste ist wohl, die Atome als solche mit 1-2-, 3- und 4facher Sättigungscapacität zu bezeichnen. Kürzer sind die von Wislicenus gebrauchten, freilich halb griechischen, halb lateinischen Ausdrücke „monaffin, di-, tri- und tetraffin“; im deutschen könnte man kurz auch „ein-, zwei-, drei- und vierwerthig“ sagen, wofür, nach dem Urtheile toleranter Philologen, wohl auch „uni-, bi-, tri- und quadrivalent“ gebraucht werden könnte. Bezeichnend und für viele Fälle bequem ist auch die Ausdrucksweise, nach welcher man die vier Gruppen von Atomen als mit 1, 2, 3 und 4 „Verwandtschaftseinheiten“ begabt zu bezeichnen pflegt.

§ 44.

Um diese verschiedene Sättigungscapacität auch in den Formeln ersichtlich zu machen, hat Odling***) vorgeschlagen,

---

*) Die Ausdrücke „einatomig“ etc. scheinen zweckmässiger in dem Sinne gebraucht zu werden, wie sie Clausius nimmt, nämlich zur Bezeichnung der Anzahl von Atomen, welche eine Molekel bilden. So ist z. B. der Sauerstoff nach Clausius zweiatomig, weil seine Molekel aus zwei Atomen besteht. (Clausius, Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff. Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich Bd. VIII; Pogg. Ann. 1864 Bd. 121 S. 261.)

**) Ann. Chem. Pharm. 1838 Bd. 26 S. 113 ff.

***) Chem. Soc. Quart. Journ. VII, 1.

eine derselben entsprechende Anzahl von Accenten über die Atomzeichen zu setzen. Mit diesen Accenten werden die für die vier verschiedenen Typen gebräuchlichen Schemata:

$$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H} \qquad \overset{\prime\prime}{O}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad \overset{\prime\prime\prime}{N}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad \overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Wasserstofftypus Wassertypus Ammoniaktypus Grubengastypus.

Die Benutzung dieser Accente ist indessen nicht ganz allgemein geworden; es scheint in der That, dass dieselben entbehrt werden können, nachdem die Ansichten der Chemiker über die verschiedene Sättigungscapacität der Atome zu einer allseitigen Uebereinstimmung, wenigstens in den wesentlichsten Punkten, gelangt sind.

Die Accente können auch ersetzt werden durch eine Art der Bezeichnung deren sich A. S. Couper*) bedient, indem er das Zeichen für jedes Atom durch eine Linie mit dem Zeichen desjenigen verbindet, durch dessen Verwandtschaft es in der Verbindung fest gehalten wird; z. B.

$$H - H \qquad O{<}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad N\begin{matrix}\diagup H\\ - H\\ \diagdown H\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagup H\\ \diagdown H\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Die Anzahl der bei einem Atomzeichen zusammenlaufenden Striche giebt dann unmittelbar die Sättigungscapacität des Atomes an.

§ 45.

Die Abhängigkeit des Typus der Verbindungen von der Natur der in ihnen enthaltenen Atome tritt noch deutlicher hervor, wenn man die chemischen Umsetzungen der-

*) On a New Chemical Theory. Phil. Mag. [4] 1858 vol. 16 p. 104; auch: Ann. chim phys. [3] 1858, t. 53 p. 469.

selben betrachtet. Der Typus bleibt erhalten, so lange das denselben bestimmende Atom in der Verbindung bleibt; er geht verloren, sobald dieses austritt.

Aus dem Anhydrid der unterchlorigen Säure (sogenannter wasserfreier unterchloriger Säure) und Wasserstoff entsteht Wasser und Salzsäure:

$$OCl_2 + HH + HH = OH_2 + HCl + HCl.$$

Das Sauerstoffatom, vermöge seiner zweifachen Sättigungscapacität, erhält den Typus der Verbindung 1 : 2 ; die mit ihm vereint gewesenen Chloratome aber gehen in Verbindungen des Typus 1 : 1 über, weil sie nur einfache Sättigungscapacität besitzen.

Phosphorwasserstoff und Chlor geben Chlorphosphor und Salzsäure:

$$PH_3 + ClCl + ClCl + ClCl = PCl_3{}^{*)} + HCl + HCl + HCl$$

Grubengas erfährt durch Chlor der Reihe nach die Umsetzungen:

$$\begin{array}{llll} CH_4 & + ClCl = & CH_3Cl & + HCl \\ CH_3Cl & + ClCl = & CH_2Cl_2 & + HCl \\ CH_2Cl_2 & + ClCl = & CHCl_3 & + HCl \\ CHCl_3 & + ClCl = & CCl_4 & + HCl \end{array}$$

Auch in diesen Beispielen ist das Atom des Phosphors und das des Kohlenstoffs der Träger des Typus, und seine Gegenwart die Bedingung für dessen Erhaltung.

Da überhaupt jede Verbindung zerfällt, ihren Typus verliert, sobald das für diesen charakteristische Atom hinweggenommen wird, ohne durch ein solches von gleicher Sättigungscapacität ersetzt zu werden, so müssen wir annehmen, dass dieses Atom es ist, welches die Molekel zusammenhält; dass also z. B. jede Wassermolekel durch ihr Sauerstoffatom, jede Molekel Ammoniak durch ihr Atom

*) Bei Ueberschuss von Chlor entsteht aus PCl_3 die feste Verbindung PCl_5, die aber nicht unzersetzt gasförmig erhalten werden kann.

Stickstoff, und endlich jede Molekel Grubengas durch ihr Kohlenstoffatom zusammengehalten wird. Die Atome, welche unter sich nur Verbindungen nach dem ersten, dem Wasserstofftypus bilden, die Atome einfacher Sättigungscapacität, tragen also zum Zusammenhalt der Verbindungen anderer Typen direkt nichts bei; ihre einfache Verwandtschaft ist gerade nothwendig und ausreichend, um sie an das dem Typus charakteristische Atom zu ketten. Sie scheinen nur einen indirekten Einfluss in sofern manchmal auszuüben, als jedes von ihnen die Kraft, durch welche das mehrwerthige Atom die übrigen einwerthigen an sich kettet, unter Umständen vermehrt oder verringert, die Vereinigung mit den Atomen gewisser Elemente erleichtert, die mit anderen erschwert.

§ 46.

Bisher haben wir von den Verbindungen der Atome mehrfacher Sättigungscapacität nur die mit solchen einfachen Sättigungsvermögens betrachtet. Treten statt dieser mehrwerthige ein, so können die Verhältnisse sehr viel verwickelter werden. Oft aber geschieht auch hier die Umsetzung ausserordentlich einfach.

Durch Verbrennen von Grubengas mit Sauerstoff z. B. erhält man Kohlensäure und Wasser:

$$\overset{''''}{C}\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases} + \overset{''}{O}\overset{''}{O} + \overset{''}{O}\overset{''}{O} = \overset{''''}{C}\begin{cases}O\\O\end{cases} + \overset{''}{O}\begin{cases}H\\H\end{cases} + \overset{''}{O}\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Für die vier Wasserstoffatome treten also zwei Sauerstoffatome ein, deren Sättigungscapacität die gleiche ist. Andererseits wird in dem verbrauchten Sauerstoff je ein Atom durch zwei Atome Wasserstoff vertreten. Die vier „Verwandtschaftseinheiten“ des Kohlenstoffs werden also jetzt durch zwei zweiwerthige Atome gesättigt, die zwei des Sauerstoffes in der entstandenen Kohlensäure durch je zwei von den vieren des Kohlenstoffes, im Wasser durch die zwei einfachen Verwandtschaften zweier Wasserstoffatome.

Durch Verbrennen von Ammoniak entsteht Stickstoff und Wasser,

$$\text{aus } 2\ \overset{'''}{N}H_3 \text{ wird } \overset{'''}{N}\overset{'''}{N} \text{ und } 3\ \overset{''}{O}H_2\ .$$

Die drei Verwandtschaftseinheiten jedes Stickstoffatomes werden also jetzt, statt durch drei Wasserstoffatome, durch ein einziges Stickstoffatom befriedigt.

Wird aus Wasser, z. B. durch Elektrolyse, Sauerstoffgas abgeschieden, so entstehen

$$\text{aus } 2\ H_2\overset{''}{O} \qquad \overset{''}{O}\overset{''}{O} \text{ und } 2\ .\ \overset{'}{H}\overset{'}{H}$$

Hier tritt also an die Stelle von zwei einwerthigen H ein zweiwerthiges O.

Man kann demnach solche Verbindungen mehrwerthiger Atome ebenfalls auf die vier Grundtypen beziehen, indem man sie, was manchmal zweckmässig ist, betrachtet als entstanden aus den ursprünglichen Formen dieser Typen, in welchen die einwerthigen Atome durch mehrwerthige in der Art ersetzt sind, dass die Summe der Verwandtschaftseinheiten unverändert bleibt.

Ein mehrwerthiges Atom kann aber auch mehrere einwerthige vertreten, die nicht alle derselben, sondern verschiedenen Molekeln angehören. Dadurch werden dann diese Molekeln zu einer einzigen vereinigt.

Bei manchen Zersetzungen entsteht z. B. aus Salzsäure Wasser, indem das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird. Da das Chlor einwerthig, der Sauerstoff aber zweiwerthig ist, so werden dadurch zwei Molekeln zu einer einzigen verschmolzen; aus:

$$\frac{H\ Cl}{H\ Cl} \text{ wird } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

2 Molekeln Salzsäure   1 Molekel Wasser.

Ebenso wie das Chlor, kann auch der Wasserstoff durch ein mehrwerthiges Atom ersetzt werden, z. B. aus:

$$\frac{\text{H Cl}}{\text{H Cl}} \quad \text{wird so} \quad \text{Hg}\begin{cases}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{cases}$$

2 Molekeln Salzsäure 1 Molekel Sublimat

Man hat, von der Betrachtung dieser und ähnlicher Fälle ausgehend, den Wassertypus auch wohl dargestellt als den „verdoppelten“ Typus der Salzsäure, in welchem das Chlor durch die entsprechende, „aequivalente“ Menge Sauerstoff ersetzt sei u. s. f.

Manche Verbindungen, wie z. B. der Sublimat (Quecksilberchlorid), sind sogar, indem man mehr Rücksicht auf die rein chemischen Eigenschaften, als auf die Zahl und Sättigungscapacität der Atome nahm, wohl öfter auf den verdoppelten ersten, als auf den zweiten Typus bezogen worden.

Es ist ersichtlich, dass in ähnlicher Weise der dritte und vierte Typus aufgefasst werden können als der verdreifachte und vervierfachte erste u. s. w.

Die Vertretung einwerthiger Atome durch mehrwerthige geschieht manchmal nur theilweise, so dass Verbindungen entstehen wie:

$$\overset{''''}{\text{C}}\begin{cases}\overset{'}{\text{Cl}}\\ \overset{''}{\text{O}}\\ \overset{'}{\text{Cl}}\end{cases} \qquad \overset{''''}{\text{C}}\begin{cases}\overset{'''}{\text{N}}\\ \overset{'}{\text{H}}\end{cases}$$

Davy's Phosgen Blausäure.

Die allgemeine Regel dabei ist, dass stets soviel Atome, seien sie welcher Art sie wollen, in die Molekel eintreten, dass alle Verwandtschaften sich gegenseitig sättigen. Es folgt hieraus, da jede Verwandtschaft eine andre voraussetzt, durch welche sie gesättigt wird, dass die Summe aller Verwandtschaftseinheiten in der Molekel stets eine gerade Zahl sein muss.

§ 47.

Es kommen aber auch Fälle vor, und diese sind theoretisch sehr interessant, in denen die Verwandtschaften eines Atomes nicht vollständig gesättigt werden. Solche unvollständig gesättigte Verbindungen sind z. B.

$$\overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{O}\\ \cdot\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \overset{''''}{C}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{O}\\ :\end{matrix}\right.$$

Stickoxyd und Kohlenoyxd,

die bereits im § 39 aufgeführt wurden.

Der irregulären Zusammensetzung dieser Stoffe entspricht die aussergewöhnliche Leichtigkeit, mit welcher sie Verbindungen eingehen. Die freiwillige höhere Oxydation des Stickoxydes ist allgemein bekannt als die wesentliche Bedingung der Schwefelsäurefabrikation; ebenso das Vermögen des Kohlenoxydes sich direkt z. B. mit Chlor unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zu verbinden:

$$C\left\{O\right. + \left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}O\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right.$$

Kohlenoxyd. Chlor. Phosgen.

Wie das Kohlenoxyd und Stickoxyd verhält sich nun jede Combination von Atomen, deren Verwandtschaftskräfte nicht vollständig gesättigt sind. Eine solche zusammenhängende Atomgruppe wirkt daher häufig wie ein einfaches Atom, und zwar, je nachdem es bis zur vollständigen Sättigung seiner Affinitäten noch 1, 2, 3, 4 oder mehr einwerthige Atome erfordert, wie ein Atom mit ein-, zwei-, drei-, vier- oder mehrfacher Sättigungscapacität.

Dieses Verhalten von Atomgruppen ward Veranlassung zu der schon von Lavoisier gemachten Annahme der „zusammengesetzten Radicale,“ welche der weiteren Ausbildung des chemischen Lehrgebäudes so ausserordentlich förderlich gewesen ist, obwohl oder vielleicht auch weil sie so vielfach angefeindet und bekämpft worden ist. Diese „Radicale“ sind später in etwas geändertem Sinne von Gerhardt „Reste“

(residus), von Wislicenus „unvollständige Moleküle“ genannt worden.

Dass diese unvollständig gesättigten Molekeln in der That isolirten einfachen Atomen ganz analog sich verhalten, ist beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse nicht mehr zu bezweifeln. Der Vergleichungspunkt liegt eben darin, dass beider Affinität nicht, oder doch nicht vollständig gesättigt ist, dass in beiden noch eine oder mehrere „Verwandtschaftseinheiten“ ungesättigt übrig sind. Jedes Atom oder Radical hat so lange die ausserordentlich grosse den Status nascendi auszeichnende Verwandtschaftskraft, bis es sich mit einem anderen ebenso ungesättigten Atom oder Molekül verbindet.

Begegnen sich z. B. zwei Atome Wasserstoff, so geben sie die als sogenannter „freier Wasserstoff“ bekannte Verbindung:

$$H + H = H\frown H;$$

begegnen sich zwei Radicale „Methyl,“ so geben sie das „freie Methyl“ oder „Dimethyl“:

$$\underset{H\,H\,H.}{\underbrace{C}} + \underset{C}{\underbrace{\cdot H\,H\,H}} = \underset{H\,H\,H}{\underbrace{C}}\;\underset{C}{\underbrace{H\,H\,H}}$$

Gerade in diesem Verhalten ist es begründet, dass man nur so äusserst wenige dieser Radicale hat isolirt darstellen können. Offenbar war es demnach nicht gerechtfertigt, wenn man im Streite so weit gegangen ist, die Existenz dieser Radicale zu leugnen, weil sie nicht isolirt werden konnten. Die Isolirung gelingt nur bei solchen Radicalen, deren Verwandtschaften, unter gewissen Umständen wenigstens, verhältnissmässig schwach sind. Während man früher häufig geneigt war, nur solche Atomgruppen, welche sich isoliren und für sich darstellen liessen, als Radicale gelten zu lassen, könnte man jetzt viel eher die Nichtisolirbarkeit als charakteristisches Merkmal der Radicale aufstellen.*)

---

*) Noch heute gilt die classische Definition, welche 1838 Liebig von dem Begriffe eines zusammengesetzten Radicales gab. In seiner Abhandlung „Ueber Laurent's Theorien der organischen Verbindungen“ (Ann. Pharm. Bd. 25 S. 1 ff.) sagt er:

S. 3: „Wir nennen also Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht

§ 48.

Natürlich ist es nicht nothwendig, dass die sich vereinigenden Radicale gleicher Art seien. Ebenso z. B. wie ein Wasserstoffatom, H, kann sich auch das Radical Methyl, CH_3, vereinigen mit dem Radical OH :

$$H + \left.\begin{matrix}\dot{}\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ (Wasser)}$$

$$(CH_3) + \left.\begin{matrix}\dot{}\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(CH_3)\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ (Holzgeist)}$$

Indem man hier das zusammengesetzte Radical Methyl dem einfachen Atome des Wasserstoffes analog ansieht, kann man sagen, der Holzgeist gehöre dem Wassertypus an, er entstehe aus dem Wasser dadurch, dass in diesem die Hälfte des Wasserstoffes durch Methyl ersetzt werde.

Diese vereinfachende Betrachtungsweise findet sehr häufig Anwendung. Nur durch sie ist es möglich geworden, eine geordnete Uebersicht der zahlreichen bekannten Verbindungen, besonders der des Kohlenstoffes zu gewinnen.

Man umgeht durch diese Betrachtungsweise gegenwärtig in der Regel sogar die Aufstellung des ganzen vierten Typus, indem man dessen Hauptrepräsentanten, das Grubengas, durch die Annahme des Radicales Methyl in demselben, als Methylwasserstoff auf den einfacheren ersten Typus, den des Wasserstoffes bezieht:

$$C\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right. = (CH_3)\,H \quad .$$

„wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil „es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andre einfache Körper, weil „3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser „letztere ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von an„deren einfachen Körpern."

„Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zu„sammengesetzten Radicales müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt „werden, wenn wir es in der That als ein Radical betrachten wollen."

und ibid. S. 5: „Die organischen Radicale existiren für uns dem„nach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung; über ihr „wirkliches Bestehen ist man aber ebensowenig zweifelhaft wie über „das der Salpetersäure, obwohl uns dieser Körper ebenso unbekannt „ist, wie das Aethyl."

In diesem Falle ist allerdings diese Art der Vereinfachung wohl mehr Folge des Herkommens, als durch Zweckmässigkeit geboten, in anderen Fällen leistet sie indess wesentliche Dienste, z. B. für die Betrachtung des Chlormethyles

$$(CH_3)\ Cl,$$

dessen chemisches Verhalten mittelst dieses Ausdrucks in der Regel sehr bequem und anschaulich sich darstellen lässt.

§ 49.

Man sieht aber sogleich, dass hier grosse Willkühr möglich wird. So kann man z. B., wenn zwei Radicale Methyl (deren jedes noch eine ungesättigte Affinitätseinheit enthält) durch die Verbindung mit einem Sauerstoffatome zu einer geschlossenen Molekel zusammengezogen werden, die entstehende Verbindung (Methylaether) nach dem vorigen ebensowohl auf den Wassertypus beziehen:

$$\underset{\text{(Methyl)}}{(CH_3)} + O + \underset{\text{Methyl}}{(CH_3)} = \underset{\text{(Methylaether)}}{\left.\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)\end{matrix}\right\}O}$$

als sie für den verdoppelten Typus des Grubengases (Methylwasserstoff) erklären:

$$\underset{\text{(Methyl)}}{\underbrace{HHH\,.}_{C}} + O + \underbrace{.\,HHH}_{C} = \underset{\text{(Methylaether)}}{\underbrace{HHH}_{C}\,O\,\underbrace{HHH}_{C}}$$

in welchem je ein Wasserstoffatom in jeder Molekel durch die aequivalente Sauerstoffmenge ersetzt, und durch die Untheilbarkeit des bivalenten Sauerstoffatomes die beiden Molekeln zu einer einzigen zusammengezogen seien.

Ganz dasselbe gilt z. B. vom Zinkmethyl, das man sowohl auf den zweiten Typus beziehen

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)\end{matrix}\right\}Zn$$

als auch für den verdoppelten Typus des Grubengases

$$\overbrace{H\,H\,H}^{C}\,Zn\,\overbrace{H\,H\,H}^{C}$$

erklären, oder endlich, indem man es mit dem Wasserstoffgase und dem Methylwasserstoffe (d. i. Grubengas in anderer Auffassung) vergleicht:

$$\frac{H\,H}{H\,H} \qquad \frac{(CH_3)H}{(CH_3)H} \qquad \left.\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)\end{matrix}\right\}Zn$$

2 Molekeln Wasserstoff,	2 Mol. Methylwasserstoff,	1 Mol. Zinkmethyl,

sogar auf den verdoppelten ersten Typus beziehen kann.

Letztere Beziehung ist für das Zinkmethyl sogar die von den Chemikern am häufigsten benutzte, für den Methylaether dagegen die Zurückführung auf den zweiten, d. i. den Typus des Wassers.

Ebenso kann man das Methylamin:

$$\underbrace{N\,H\,H\,H}_{H\,H\,C} = \underbrace{N}_{H\,H\,.} + \underbrace{.\,H\,H\,H}_{C}$$

je nach Belieben betrachten als Ammoniak, in dem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt sei:

$$N\left\{\begin{matrix}(CH_3)\\H\\H\end{matrix}\right.$$

oder als Grubengas, in dem H durch NH_2 (Amid) vertreten werde:

$$C-\left\{\begin{matrix}(NH_2)\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Aehnliches gilt von den sogenannten „gemischten Typen," welche entstehen, wenn ein mehrwerthiges Atom in zwei oder mehr Molekeln verschiedener Typen einen Theil der

einwerthigen Atome ersetzt und dadurch eine Vereinigung mehrerer Molekeln zu einer einzigen bewirkt.

Eine Verbindung z. B. der Form*)

$$\overbrace{H\;H\;X}^{N}\!\overbrace{\quad H}^{O}$$

wo X irgend ein Atom oder Radical zweifacher Sättigungscapacität bezeichnet, lässt sich betrachten als durch den Eintritt des bivalenten X zusammengeschweisst aus den Typen des Ammoniaks und des Wassers:

$$\overbrace{H\;H\;\boxed{H \qquad\qquad H}}^{N\qquad\qquad\qquad O}\;H$$

aber ebensowohl auch als Wasser, in welchem H durch das einwerthige Radical NH_2X ersetzt sei:

$$\left.\begin{matrix}NH_2X\\ H\end{matrix}\right\}O$$

oder als Ammoniak, in dem H durch XOH vertreten werde:

$$N\left\{\begin{matrix}XOH\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

§ 50.

Derartige Betrachtungen sind der Entwickelung der Wissenschaft ganz ausserordentlich förderlich gewesen. Sie können aber nur als Theile des Gerüstes betrachtet werden, das wir abbrechen, nachdem der Aufbau des Systemes vollendet ist oder sein wird. Es war nöthig, die einzelnen Fälle von allen Seiten zu beleuchten und zu betrachten, um alle Analogien und Gegensätze hervortreten zu lassen, und um schliesslich eine allgemeine Uebersicht zu gewinnen über das höchst merkwürdige Verhalten der chemischen Atome

*) d. i. von der Form der s. g. Aminsäuren.

bei Verbindungen und Trennungen. Die Gesetze, in welchen unsere gegenwärtigen Kenntnisse von den Wirkungen der Affinität Ausdruck finden, sind aus Speculationen der angegebenen Art hervorgegangen.

Diese Gesetze, welche ebenso sehr durch ihre Einfachheit wie durch grosse Eleganz überraschen, sind dadurch aufgefunden worden, dass man von den Radicalen wieder auf die Atome zurückging.

Die Nothwendigkeit, die Betrachtung bis auf diese auszudehnen, machte sich mit der fortschreitenden Entwickelung der Chemie mehr und mehr fühlbar. Sie scheint fast gleichzeitig von verschiedenen Chemikern mehr oder weniger klar empfunden worden zu sein. Der erste, der ihr bestimmten Ausdruck verlieh und in weitem Umfange Folge gab, war Kekulé in seiner 1857 veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale"*), in der er einen Theil seiner Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen darlegte. Etwas später forderte auch Archibald S. Couper**) noch ausdrücklicher das Zurückgehen auf die Atome, indem er zugleich einige Eigenschaften der letzteren, besonders der Kohlenstoffatome, ausführlicher erörterte, die Kekulé nur angedeutet oder stillschweigend vorausgesetzt hatte.

Kekulé hat seither in verschiedenen Abhandlungen, besonders aber in seinem seit 1859 erscheinenden, oben citirten Lehrbuche, seine Ansichten ausführlicher entwickelt.

§ 51.

Durch das Zurückgehen auf die Atome wurde als das wichtige, wesentliche und bleibende Resultat aller früheren theoretischen Bestrebungen die Erkenntniss der eigenthümlichen Wirkung gewonnen, durch welche die chemische Affinität der Atome den inneren Zusammenhang der Verbindungen

---

*) Ann. Chem. Pharm. 1857 Bd. 104 S. 129—150.

**) a. d. § 44 a. O. Vergl. auch: Ann. Chem. Pharm. 1859 Bd. 110 S. 46 und S. 51.

erzeugt. Die einzelnen Atome, durch deren Zusammenlagerung eine chemische Verbindung entsteht, werden nicht, wie man früher anzunehmen pflegte, dadurch in dieser Verbindung erhalten, dass jedes von ihnen der Anziehung aller übrigen oder doch einer grösseren Anzahl derselben unterworfen wäre, und durch diese vielen Anziehungen an seiner Stelle gehalten würde; sondern diese Anziehung wirkt nur von Atom zu Atom; jedes haftet nur am nächst vorhergehenden, und an ihm hängt wieder das folgende, wie in der Kette Glied an Glied sich reihet. Kein Glied der Kette kann entfernt werden, ohne dass die ganze Kette zerreisst.

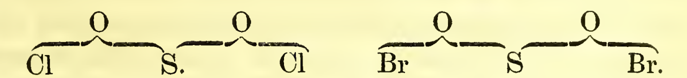
Als Glieder der Kette sind aber nicht alle Atome von gleichem Werthe. Die einwerthigen gleichen solchen Kettengliedern, welche nur mit einem einzigen Ringe oder Haken versehen sind und daher nur mit einem einzigen anderen Gliede verbunden werden können. Ist dieses zweite Atom wieder ein einwerthiges, so fehlt die Möglichkeit, ein drittes Glied hinzuzufügen. Ist aber das zweite Atom mehrwerthig, so wird von seinen Verwandtschaftseinheiten nur eine durch den Zusammenhang mit dem ersten Atome verbraucht; die übrigen können dienen, durch Aufnahme neuer Glieder die Kette weiter zu verlängern. Die Möglichkeit dieser Verlängerung hört auf, sobald als Endglied ein einwerthiges Atom eingefügt wird.

Es ist leicht ersichtlich, dass hiedurch eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit der chemischen Verbindungen möglich wird; und in der That beruht die Existenz der unzähligen Verbindungen, insbesondere der des Kohlenstoffes, der sogenannten organischen Verbindungen, auf diesem eigenthümlichen Verhalten der Atome.

Es ergiebt sich aber auch sofort, dass diese Mannigfaltigkeit grösser werden kann für die vierwerthigen als für die dreiwerthigen, und für diese wiederum grösser als für die zweiwerthigen Atome.

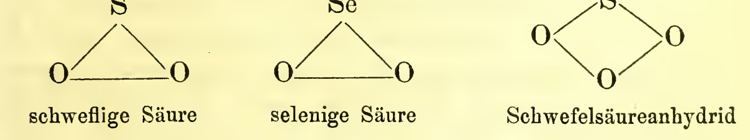
§ 52.

Jedes zweiwerthige Atom verbraucht seine beiden Affinitäten zum Zusammenheften seiner beiden Nachbarn. Bildet sich also eine Kette aus lauter zweiwerthigen Atomen, so bleibt im günstigsten Falle nur an jedem Ende der Kette je eine Affinität übrig. Wird jede derselben durch ein einwerthiges Atom gesättigt, so ist die Kette abgeschlossen. Sie bildet eine einfache Reihe, z. B. die Chlorschwefelsäure (Sulphurylchlorid) und die entsprechende Bromverbindung:



Jede dieser Verbindungen enthält zwei einwerthige Atome, das Maximum, das eine Verbindung aus zwei- und einwerthigen Atomen zu enthalten vermag.

Es kann aber auch geschehen, dass die Affinitäten der beiden äussersten Glieder, statt durch zwei einwerthige, durch ein einziges zweiwerthiges Atom befriedigt werden. Dadurch wird die Kette der Atome ringförmig geschlossen, z. B.



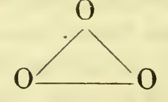
schweflige Säure selenige Säure Schwefelsäureanhydrid

Wenn die Molekel des Schwefels wenig oberhalb des Siedpunktes wirklich, wie sich aus der Dampfdichte 6,6 folgern lässt, aus sechs einzelnen Atomen besteht, so müssen auch diese ringförmig geordnet*) gedacht werden, damit alle Affinitäten befriedigt erscheinen.

Ebenso würde sich für das Ozon, wenn wir mit Clau-

*) Es braucht wohl kaum erinnert zu werden, dass der Ausdruck „ringförmig" nicht nothwendig räumlich genommen werden muss; er bezeichnet nur, dass die den Zusammenhang der Molekel bewirkenden, von Atom zu Atom thätigen Anziehungen eine in sich zurücklaufende Reihe bilden.

sius*) in dessen Molekel drei Atome annehmen, das ringförmige Schema



ergeben.

In Verbindungen von nur zweiwerthigen oder von zwei- und einwerthigen Elementen scheint die Anzahl der Atome, welche zu einer Molekel zusammentreten, nie sehr gross zu werden. Wenigstens sind bis jetzt keine (gasförmigen) Verbindungen dieser Elemente bekannt, deren Molekel mehr als vier zweiwerthige Atome enthielte.

§ 53.

Treten dagegen auch drei- und vierwerthige Atome in die Verbindung ein, so wird die Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome oft sehr gross. Mit der Zahl der drei- und vierwerthigen Atome wächst auch die der einwerthigen, welche in die Molekel eingehen können. Jedes neu hinzutretende drei- oder vierwerthige Atom verbraucht eine seiner Verwandtschaftseinheiten zur Vereinigung mit einem der schon vorhandenen Atome und sättigt dadurch eine Affinität des letzteren. Der Zutritt jedes neuen Atomes neutralisirt also stets mindestens zwei der vorhandenen Affinitätseinheiten. Da nun aber jedes dreiwerthige drei, und jedes vierwerthige vier neue Verwandtschaftseinheiten hinzubringt, so ist klar, dass die Zahl solcher Affinitäten welche nicht nothwendig für den Zusamenhang der Molekel verbraucht werden, stetig wächst mit dem Hinzutreten drei- und vierwerthiger Atome. Diese Affinitäten aber können durch einwerthige Atome gesättigt werden, ohne dass dadurch der Zusammenhang der Molekel gefährdet würde.

---

*) Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoffe. Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. in Zürich. Bd. VIII 1863, S 345; auch Pogg. Ann. 1864 Bd. 121 S. 250.

§ 54.

Zwischen der Anzahl der einwerthigen Atome, welche möglicher Weise in der Molekel irgend einer Verbindung enthalten sein können, und der der in derselben enthaltenen drei- und vierwerthigen Atome findet eine sehr einfache Beziehung statt, für die sich leicht ein allgemeiner Ausdruck angeben lässt.

Es ist ersichtlich, dass, wenn n die Anzahl aller in der Molekel enthaltenen mehrwerthigen Atome bezeichnet, zum Zusammenhalt derselben unter sich $2(n-1)$ Verwandtschaftseinheiten erfordert werden; d. i. zwei weniger als die doppelte Anzahl dieser Atome. Denn mindestens zwei Affinitäten werden durch die Vereinigung der beiden ersten Atome gesättigt, zwei andre beim Zutritt jedes neuen Atomes.

Ist nun n_2 die Anzahl der zwei-, n_3 der drei-, und n_4 der vierwerthigen Atome in einer Molekel der Verbindung, also

$$n_2 + n_3 + n_4 = n$$

und ferner s die Summe ihrer Verwandtschaftseinheiten oder Sättigungscapacitäten, also

$$2 n_2 + 3 n_3 + 4 n_4 = s$$

so ist die Anzahl n_1 der einwerthigen Atome, welche möglicher Weise in der Verbindung enthalten sein können, bestimmt durch die Relation

$$n_1 \leqq s - 2 (n - 1)$$

oder, durch Einsetzen der Werthe für s und n,

$$n_1 \leqq n_3 + 2 n_4 + 2$$

Die Anzahl n_1 der einwerthigen Atome ist also unabhängig von der der 2werthigen n_2. In jeder Verbindung, welcher Art sie sei, können immer wenigstens zwei einwerthige Atome enthalten sein; ausser diesen noch eins

mehr für jedes eintretende dreiwerthige, und ferner zwei mehr für jedes vierwerthige Atom.

§ 55.

Für eine Verbindung z. B. von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff von der Zusammensetzung

$$C_x \; N_y \; O_z \; H$$

ist die Anzahl der Wasserstoffatome gegeben durch die zu erfüllende Relation

$$w \leqq 2\,x + y + 2$$

Die an Wasserstoff reichste unter den möglichen Verbindungen enthält

$$w = 2\,x + y + 2$$

Wasserstoffatome. Unter den Tausenden von Verbindungen des Kohlenstoffes kommt keine (im Gaszustande) vor, für welche diese Grenze überschritten würde.

Wohl aber kann die Anzahl der Wasserstoffatome geringer sein, als die obige Relation angiebt. Dieser Fall tritt ein, wenn die mehrwerthigen Atome mehr als 2 (n—1) Affinitäten untereinander ausgleichen.

Ein Kohlenwasserstoff z. B., der drei Atome Kohlenstoff in der Molekel enthält, kann nicht mehr als

$$3 \times 4 - (2 \times 3 - 2) = 2 \times 3 + 2 = 8$$

Atome Wasserstoff enthalten; denn die Atomgruppe

C H H C

H H H C H H H

kann, ohne zu zerfallen, nicht mehr als 8 Atome einfacher Sättigungscapacität aufnehmen. Sättigen aber zwei Kohlenstoffatome gegenseitig mehr als je eine ihrer Affinitäten,

so muss in Folge dessen die Zahl der Wasserstoffatome um 2 abnehmen:

```
          H
    C     |     C
H  H  H   C   H   H
```

Ebenso kann die Vereinigung von einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Stickstoff mit Wasserstoff die Combinationen geben

```
       C     H H             C≡
H   H  H     N          H        N
   Methylamin              Blausäure
```

In dem einem Falle sättigt das C-atom nur eine, im anderen alle drei Affinitäten des Stickstoffes; im ersteren bleiben fünf, im anderen nur eine Affinität für den Wasserstoff übrig.

Möglich wäre auch noch eine bis jetzt unbekannte Zwischenstufe

```
     C═══   H
  H  H    N
```

in welcher drei Verwandtschaftseinheiten durch Wasserstoff gesättigt wären.

§ 56.

Man sieht, dass durch die gegenseitige Neutralisation der mehrwerthigen Atome die Anzahl der einwerthigen immer um 2, 4, 6 etc., also stets um eine gerade Zahl vermindert wird. Die Anzahl bleibt also immer gerade oder ungerade; je nachdem sie in der an einwerthigen Atomen reichsten Combination gerade oder ungerade ist.

Die für letztere geltende Relation

$$n_1 = n_3 + 2 n_4 + 2 = n_3 + 2 (n_4 + 1)$$

oder

$$n_1 - n_3 = 2 (n_4 + 1)$$

sagt aber aus, dass die Differenz $n_1 - n_3$ und folglich auch die Summe $n_1 + n_3$ stets eine gerade Zahl sei. Es ist also n_1, gerade, wenn n_3 gerade ist, und umgekehrt.

Laurent*) nannte die drei- und einatomigen, damals noch nicht als solche unterschiedenen, Elemente, „Dyaden," weil sie, alle zusammengerechnet, immer mit gerader Anzahl von Atomen, folglich paarweise auftreten (d. h. weil $n_1 + n_3$ stets gerade ist), im Gegensatz zu den in beliebiger Zahl auftretenden „Monaden", d. i. den 2- und 4werthigen Elementen.

§ 57.

In einer Atomgruppe, die als zusammengesetztes Radical fungiren soll, dürfen, wie sich aus dem vorigen leicht ergiebt, nicht alle Affinitäten der mehrwerthigen Atome gesättigt sein; es muss vielmehr die Relation gelten.

$$n_1 < n_3 + 2\,n_4 + 2.$$

Die Differenz

$$(n_3 + 2\,n_4 + 2) - n_1$$

giebt an, wie viel Atome einfacher Sättigungscapacität das Radical im Maximum vertreten kann. Die Anzahl derselben aber kann sich verkleinern, und zwar stets um eine gerade Zahl, dadurch, dass zwei oder mehr Atome mehrfacher Sättigungscapacität ihre Affinitäten gegenseitig sättigen.

Das Radical $C_3\,H_3$ z. B. würde 5werthig sein; denn für $n_4 = 3, = n_3$ o und $n_1 = 3$ haben wir

$$2\,.\,n_4 + 2 - n_1 = 2\,.\,3 + 2 - 3 = 5.$$

Durch Verbindung der C-Atome unter sich kann aber das Radical 3- und 1werthig werden:

HH · C · · H	HH C · · H	HH C · H
C · · C	C · C	C C
5werthig	3werthig	1werthig

*) Méth. de chimie p. 58.

Ebenso kann das Radical C_3H_4 4-, 2- oder o-werthig sein, je nachdem die drei Kohlenstoffatome zur Verbindung unter sich 4, 6 oder 8 ihrer 12 Verwandtschaftseinheiten aufwenden.

§ 58.

Durch eine solche vielfache Vereinigung mehrwerthiger Atome unter sich kann der Bau einer Molekel sehr verwickelt werden. Nur im einfachsten Falle ist die Kette der Atome linear; wird aber in ein drei- oder vierfaches Glied derselben ein anderes mehrfaches Glied gehängt, so vermag sich an dieses eine neue Kette zu reihen. Verbindet sich also ein schon mit zwei anderen verbundenes, also innerhalb der Kette liegendes drei- oder vierwerthiges Atom mit noch einem dritten mehrwerthigen Atome, so können sich an dieses wieder andere reihen. So entsteht eine aus mehreren linearen zusammengesetzte, verästelte Kette von Atomen. Die Aeste derselben können sich in derselben Weise weiter verzweigen, auch die Zweige sich untereinander durch Zwischenglieder zu netzartigen Gebilden vereinigen, so dass äusserst verwickelte Verhältnisse entstehen, die schwierig zu enträthseln sind*).

Wahrscheinlich haben die so sehr beständigen, an Kohlenstoff reichen Radikale der sogenannten aromatischen (Benzoe-) Reihe eine derartige durch vielfache Verbindungen der Kohlenstoffatome unter sich charakterisirte Constitution. Auch die organischen Verbindungen der höchsten Ordnungen, die Stoffe, welche die wesentlichsten Träger des Lebens der Pflanzen und Thiere sind, haben aller Wahrscheinlichkeit nach einen solchen mit einer vielgliedrigen, vielfach verzweigten Kette vergleichbaren Bau, während bei den einfacheren Verbingungen die Ordnung der Atome meistens in einer linearen Kette ihren bildlichen Ausdruck findet.

---

*) Die Möglichkeit dieser Art von Verbindungen ist zuerst von Couper (a. a. O.) dargelegt worden.

Doch auch unter den einfacher constituirten Verbindungen kommen nicht selten verästelte Atomketten vor. So z. B. bilden im Triaethylamin

$$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$$

die drei Radicale Aethyl eben so viele lineare Ketten, die in dem einen Stickstoffatom als Knotenpunkt zusammenlaufen.

§ 59.

Fragen wir nun nach einer Erklärung des merkwürdigen Verhältnisses, dass gewisse Atome nur ein einziges anderes Atom zu binden vermögen, andre 2, andre 3, und noch andre 4, dass aber, wenn sie sich mit diesen vereinigt haben, eine Vereinigung mit neu hinzutretenden nicht mehr möglich ist, so finden wir uns noch ziemlich vor derselben Thür, an welche die Chemie seit hundert Jahren pocht. Die Frage ist nur eine andre, schärfer ausgeprägte Form der anderen Frage, warum sättigt ein Aequivalent Salpetersäure nur ein und nicht, wie z. B. die Phosphorsäure, 2 oder 3 Aequivalente Kali? Der Ausdruck „Sättigung" ist eben nur ein Wort für einen fehlenden Begriff, für eine fehlende klare Vorstellung.

Indessen lässt sich doch soviel sagen, dass diese begrenzte Affinitätswirkung der Atome entweder dadurch bedingt ist, dass das oder die hinzugetretenen Atome den Raum, in welchem die Verwandtschaft thätig ist, also die Wirkungssphäre, derartig erfüllen, dass neue Atome nicht mehr hinzutreten können, oder dadurch, dass die Atome durch die Verbindung die Eigenschaft verlieren, vermöge, welcher sie Verbindungen eingehen.

Die erstere Erklärung würde die Annahme erfordern dass neben jedem Atom einfacher Sättigungscapacität sich nur einzige eine Stelle im Raume befinde, in welcher ein hinzutretendes Atom im stabilen Gleichgewichte festgehalten werde. Bei einem 2werthigen Atome würde es 2, bei einem 3werthigen 3, und bei einem 4werthigen 4 solcher Orte im

Raume geben. Die vier Arten von Atomen aber müssten so beschaffen sein, dass ein einwerthiges nur einen solchen Ort erfüllen, ein 2werthiges sich über 2 solcher Orte, ein 3werthiges über 3 u. s. w. ausdehnen würde*). Es ist klar, dass nach dieser Vorstellung die Kraft, mit welcher sich zwei Atome gegenseitig anziehen, ihren mathematischen Ausdruck fände in einer Funktion, welche nicht nur von dem Abstande der beiden Atome, sondern auch von den relativen, auf gewisse innerhalb jedes Atomes festen Richtungen oder Axen der Atome bezüglichen Coordinaten abhängen würde, und für gewisse Werthe dieser Coordinaten ein Maximum erreichte**).

Die zweite Erklärung würde in ihren Grundlagen der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie ähneln. Es scheint vor der Hand schwierig, die unhaltbaren Annahmen der letzteren durch bessere zu ersetzen. Dass hier den elektrischen verwandte Erscheinungen stattfinden, ist nicht unwahrscheinlich; aber wir sind in der Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen bis jetzt kaum hinausgekommen über die schon 1806 von H. Davy***) geäusserte Ansicht, dass beide verschiedene Erscheinungen seien, aber erzeugt durch die-

---

*) Vergl. § 88 letzte Note.

**) Auf eine Function, welche diesen Bedingungen genügt, kommt man z. B. durch die Annahme von innerhalb der Atome in bestimmter Art vertheilten positiven und negativen elektrischen Massen, welche sich nach einem mit der Entfernung rasch abnehmenden Gesetze anziehen, resp. abstossen. Es lässt sich eine solche Vertheilung fingiren, dass die beiden Atome nur in einer bestimmten relativen Lage sich in Ruhe befinden würden; bei grösserer Entfernung Anziehung bei grösserer Annährung Abstossung, und endlich bei seitlicher Verschiebung ebenfalls ein Zurückführen in die Gleichgewichtslage eintreten würde. Indessen ist mit Hypothesen dieser Art wenig gewonnen, zumal wir über das Wesen der Electricität selbst noch vollständig im Dunkeln sind.

***) In einer den 2. November 1806 vor der Royal Society gelesenen Abhandlung. S. a. Berzelius Jahresber. Nr. 7 (für 1826) S. 19 ff; ferner: Davy's Elem. of. chem. phil. Ausg. von 1812 p. 165; Col. Works 1840 vol. IV p. 120: „They are concieved, on the contrary, to be distinct phaenomena, but produced by the same power, acting in one case on masses, in the other on particles."

selbe Ursache, welche in dem einen Falle auf endliche Massen, in dem anderen auf deren kleinste Theilchen wirke.

Vielleicht dienen einst die interessanten Entdeckungen Schönbein's über die allotropen Zustände des Sauerstoffes und deren elektrische und chemische Gegensätze hier als Wegweiser.

§ 60.

Nachdem das allgemeine Gesetz für die Vereinigung der Atome zu Verbindungen aufgefunden, das Gesetz der kettenförmigen Aneinanderreihung, ist es die Aufgabe der Wissenschaft, für jede Verbindung die Ordnung und Reihenfolge der Atome anzugeben, oder wie man sich auszudrücken pflegt, die rationelle Formel für die Verbindung zu suchen.

Für einfache Verbindungen hat dies in der Regel keine Schwierigkeit. In einem Kohlenwasserstoff z. B. von der Zusammensetzung C_2H_6 ist nur die eine Anordnung möglich, dass die beiden Kohlenstoffatome durch je eine Affinität zusammenhängen, und die drei übrigen Affinitäten jedes Atomes durch je drei Wasserstoffatome gesättigt sind, also:

$$\begin{array}{ccc} & C & H_3 \\ H_3 & C & \end{array}$$

Eine andere Anordnung der Atome ist nicht möglich, ohne dass die Molekel zerfällt.

Suchen wir aber die rationelle Formel, welche die Atomgruppirung angiebt für eine Verbindung mit der empirischen Molekularformel C_2H_6O, so ergiebt sich zunächst, dass für die Vereinigung der drei mehrwerthigen Atome unter sich nur vier Verwandtschaftseinheiten disponibel sind. Es ist nämlich die Summe aller ihrer Affinitäten

$$s = 2 . 4 + 2 = 10;$$

sechs Einheiten werden aber für die sechs Wasserstoffatome erfordert, folglich bleiben nur die gerade erforderlichen und ausreichenden 4 Einheiten für den Zusammenhang zwischen den beiden C und dem einen O.

Es ergeben sich hier aber sofort zwei Möglichkeiten: entweder hängen die beiden Kohlenstoffatome direkt zusammen und nur eines derselben mit dem Sauerstoffatome, oder letzteres ist mit jenen beiden, diese aber nicht direkt mit einander vereinigt. Mit anderen Worten, es ergeben sich für die in Rede stehende Verbindung a priori zwei mögliche rationelle Formeln:

C HH O C C
H HH C H H HH O HH H

Welche dieser Formeln die Constitution der Verbindung wirklich ausdrückt, lässt sich nur aus den chemischen Metamorphosen der Substanz, ihrem Entstehen und Vergehen erschliessen. Eine von beiden angegebenen Atomgruppirungen aber muss die wirklich vorhandene sein; denn eine dritte ist ohne den Zerfall der Molekel nicht möglich.

Wir kennen nun in der That zwei isomere Verbindungen mit der empirischen Molekularformel C_2H_6O. Die eine derselben, der gewöhnliche Alkohol, lässt bei vielen Zersetzungen die Atomgruppe C_2H_5 als zusammenhängendes Ganze austreten, die man daher als das zusammengesetzte Radical „Aethyl" seit lange als im Alkohol praeexistirend angenommen hat. Aus allen oder doch sehr vielen Verbindungen, in welche dieses Radical übergeführt wird, lässt sich rückwärts wieder Alkohol darstellen. Die andre der beiden isomeren Verbindungen C_2H_6O, der Methylaether, entsteht aus Substanzen, deren jede nur 1 C in der Molekel enthält, z. B.

$$\underset{\text{Holzgeist}}{CH_3OH} + \underset{\text{Holzgeist}}{CH_3OH} = \underset{\text{Methyläther}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

oder

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} + \underset{\text{Kaliummethylat}}{CH_3OK} = \underset{\text{Methylaether}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Jodkalium}}{KJ}$$

also durch Vereinigung der Atomgruppen

$$CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3O$$

Wir schliessen aus diesem verschiedenen Verhalten der beiden isomeren Substanzen, dass die erste der beiden als möglich angegebenen Constitutionsformen dem Alkohol, die zweite dem Methyläther zukomme, und wir erblicken zugleich in der verschiedenen Anordnung der Atome den Grund, warum die beiden Substanzen, trotz der Gleichheit ihrer letzten Bestandtheile, doch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

§ 61.

Etwas verwickelter wird schon die Aufgabe, die atomistische Constitution einer Verbindung zu erforschen, wenn diese nicht die grösst mögliche Anzahl einwerthiger, sondern statt eines Theiles derselben mehrwerthige Atome enthält. Das einfache Mittel zur Lösung des Problemes bleibt aber hier wie überall dasselbe, das schon seit geraumer Zeit in der Chemie seine verdiente Geltung hat. Man versucht, um die Reihenfolge der Glieder in der Kette zu erforschen, die Kette an verschiedenen Stellen zu zerreissen, und beobachtet, welche Atomgruppen bei diesem Zerreissen ihren Zusammenhang bewahren. Dann aber versucht man, ob und wie sich rückwärts aus den so erhaltenen Bruchstücken eine der ursprünglichen gleiche Kette wieder zusammensetzen lässt. Dies ist der Weg des Chemikers, die Analyse und die Synthese der Stoffe.

Wenn aus einer Verbindung bei vielen ihrer Zersetzungen ein und derselbe, nach den entwickelten Regeln zusammengesetzter Atomencomplex austritt, und andererseits durch Wiedereintritt dieses Complexes die ursprüngliche Verbindung hergestellt wird, so ist die nächste und ungezwungenste Annahme die, dass auch vor der Zersetzung und nach der Wiedervereinigung jene Atomengruppe als in sich zusammenhängend in der Verbindung existire*).

---

*) Ueber die Berechtigung dieser Schlussfolgerung s. u. a. Berzelius in seinem 14ten Jahresberichte (für 1833) S. 319.

Um aber die ganze Kette der Atome vollständig zu übersehen, und demnach die Ordnung derselben vollständig angeben zu können, ist es meistens erforderlich, dass eine grössere Zahl von Zersetzungen und Neubildungen der Substanz bekannt sei. Die Kette muss an verschiedenen Stellen gespalten und aus den einzelnen Gliedern, in die sie zerlegt worden, wieder zusammengesetzt werden. Es ist daher in der Regel eine sehr umfassende experimentelle Forschung nothwendig, ehe die Constitution einer Substanz mit Sicherheit erkannt wird. Ist aber die Forschung hinreichend weit gediehen, so gelingt auch regelmässig die Feststellung der atomistischen Constitution.

So gehört z. B. die Essigsäure (sogenanntes „Essigsäurehydrat“) schon zu den complicirteren, aber auch zu den best untersuchten Verbindungen. Durch Betrachtung aller Zersetzungs- und Bildungsweisen dieser Substanz hat Kekulé, der sich um diese Art der Forschung grosses Verdienst erworben, gezeigt*), dass ihre atomistische Constitution vollständig und sicher ausgedrückt wird durch das Schema:

```
        C          O        O
  ______^______    ‖  ______^______
  H    ⁀HH⁀        C               H
```

und dass die Atome derselben nicht anders, als dieses Schema angiebt, gruppirt gedacht werden dürfen.

§ 62.

Bei zusammengesetzteren oder nicht hinreichend untersuchten Verbindungen sind häufig nicht so viele Zersetzungen bekannt, dass man von jedem Atome angeben könnte, mit welchem der übrigen es zunächst in Verbindung steht. Man ist alsdann genöthigt, gewisse Atomgruppen unaufgelöst als zusammengesetzte Radikale in den schematischen Darstellungen stehen zu lassen. Das gleiche thut man ge-

---

*) Lehrb. d. org. Chemie I S. 521.

wöhnlich, aus Gründen der Bequemlichkeit, auch in den Formeln derjenigen Verbindungen, deren Gliederung vollständig angegeben werden kann.

So kann man z. B. die Formel der Benzoesäure nicht weiter auflösen als in die Gruppen:

$$\underbrace{(C_6H_5)\quad O\quad}_{C}\underbrace{O}_{H}$$

muss also das Radical C_6H_5 unaufgelöst stehen lassen. Da aber bei den wichtigsten Umsetzungen die Gruppe C_7H_5O beisammen bleibt, so lässt man auch diese in der Regel unaufgelöst und bedient sich der Gerhardt'schen Formel

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

und entsprechend für die Essigsäure der ebenfalls von Gerhardt gegebenen Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

oder statt beider auch wohl der etwas weiter aufgelösten

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\ O\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C\ H_3\\C\ O\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}O$$

Benzoesäure — Essigsäure.

Wie weit man eine solche Formel auflösen oder zusammenziehen will, ist beim jetzigen Stande der Dinge eine reine Zweckmässigkeitsfrage und kann nicht mehr, wie früher, Gegenstand wissenschaftlicher Discussion sein. Nothwendig ist nur, dass die als Radicale stehen bleibenden Gruppen die aus den vorigen Betrachtungen sich ergebenden Bedingungen des inneren Zusammenhanges enthalten (§ 57), und dass sie bei stattfindenden Zersetzungen wirklich zusammenbleiben.

§ 63.

Atomgruppen aber, welche diesen Bedingungen nicht genügen, in den Verbindungen als nähere Bestandtheile anzu-

nehmen, würde nur möglich sein, wenn man die in den letzten Jahren gewonnene Einsicht in die Wirkungsart der chemischen Affinitäten ignoriren wollte. Streng genommen ist es daher z. B. nicht mehr zulässig, das sogenannte Hydrat einer Säure als eine Verbindung von Wasser und wasserfreier Säure, einen Alkohol als Verbindung von Wasser und Aether zu betrachten. Die atomistische Constitution der Essigsäure und des Alkohols kann nicht mehr ausgedrückt werden durch die früher gebräuchlichen sogenannten „dualistischen“ Formeln

$$\text{ĦO, } C_4Ħ_3O_3 \qquad \text{ĦO, } C_4Ħ_5O$$

Essigsäure Alkohol

oder, wenn wir die gestrichenen Atomzeichen (Doppelatome) auflösen,

$$H_2O,\ C_4H_6O_3 \qquad H_2O,\ C_4H_{10}O$$

Denn die Gruppe H_2O ist eine in sich gesättigte; sie verbraucht die vier Verwandtschaftseinheiten ihrer Atome zu ihrem inneren Zusammenhange:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O$$

und es bleibt keine Affinität übrig zur Verlängerung der Kette. Dasselbe gilt von der Gruppe $C_4H_{10}O$, und gleichfalls von der anderen $C_4H_6O_3$, wenn man zugiebt, dass in derselben 2 O an die Stelle von 4 H in jener getreten seien, wie es die Enstehung der Essigsäure aus dem Alkohol verlangt.

Für erstere Gruppe ist

$$n = 5 \quad ; \quad s = 4 \,.\, 4 + 2 = 18$$
$$s - 2\,(n - 1) = 10$$

Diese 10 Einheiten werden durch die 10 H gesättigt, in der anderen Gruppe dieselben durch 6 H und 2 O. Diese Gruppen sind also keine Radicale mit disponibelen Affinitäten; sie sind vielmehr in sich geschlossene Molekeln, und zwar die eine die des Aethyläthers, die andre die des Essigsäureanhydrides, die beide, ohne zu zerfallen, keine Verbindungen einzugehen vermögen.

Der Umstand dass die ältere Ansicht, nach welcher die sogenannten Säurehydrate Verbindungen sein sollten von wasserfreier Säure und Wasser, die Salze von Säure und Basis, unvereinbar ist mit den modernen Theorien, nähert die letzteren der Davy'schen Theorie der Wasserstoffsäuren. Der Unterschied besteht nur darin, dass Davy dem durch Metalle vertretbaren Wasserstoffe alle übrigen in der Verbindung enthaltenen Atome als ein Ganzes entgegensetzte, während wir jetzt dieselben als eine gegliederte Gruppe betrachten. Die Lehre Davy's ist vollständig aufgenommen in die modernen Anschauungen, aber diese gehen weiter und enthalten mehr als jene.

§ 64.

Es kommt aber manchmal vor, dass die aus verschiedenen Zersetzungen einer und derselben Substanz gezogenen Schlüsse zu einer verschiedenen Constitution der Verbindung führen. Dies kann daher rühren, dass bei gewissen Zersetzungen an verschiedenen Stellen der Molekel Atome oder Atomgruppen austreten und sich nach dem Austritt mit einander oder mit Theilen benachbarten Molekeln verbinden.

Umgekehrt kann sich eine Atomgruppe in eine Molekel einschieben und so den ursprünglichen Zusammenhang der Atome verändern. So z. B. bildet Kohlenoxyd mit Kalihydrat, wie Berthelot entdeckte, ameisensaures Salz. Man kann aber nicht annehmen, dass das Kalihydrat als zusammenhängende Atomgruppe im entstandenen Salze noch enthalten sei, schon weil eine solche Gruppirung nicht die für den Zusammenhang der Molekel erforderlichen Bedingungen*) erfüllen würde. Man muss vielmehr annehmen, das Kohlenoxyd schiebe sich ein zwischen den Wasserstoff und die Gruppe KO

$$C\left\{\begin{matrix}\cdot\\O\\\cdot\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\O\\ \\ \end{matrix}\right.\\ K\left.\right\}O\end{matrix}$$

*) S § 57 und 63.

Solche und ähnliche Fälle können das Gewinnen einer Einsicht in die Constitution der Molekeln erschweren, dürfen uns aber von dem Streben nach derselben nicht abschrecken. Bei genauerer Kenntniss wird sich immer eine der Spaltungen als die häufiger vorkommende, regelmässiger verlaufende u. s. w. herausstellen und deshalb bessere Anhaltspunkte zur Erforschung der Atomlagerung gewähren, als die entgegenstehende.

Es ist eine schwierige und grosser Vorsicht bedürftige Aufgabe, die Beziehungen der Atome zu einander zu erforschen; wir werden in der Lösung derselben noch viele Irrthümer begehen und berichtigen; aber das lässt sich, obwohl wir erst im Anfange des Anfanges stehen, schon jetzt übersehen, dass die Aufgabe nicht Menschenkräfte übersteigt.

§ 65.

Bisher haben wir der Betrachtung nur solche Verbindungen unterworfen, deren Molekulargewicht bekannt ist, und welche nur Elemente von bekannter Sättigungscapacität enthalten. Es liegt aber nahe, eine Erweiterung der bisherigen Resultate zu versuchen und die aufgefundenen Gesetze auch auf für die Hypothese Avogadro's nicht zugängliche, also nicht gasförmige Verbindungen und die in ihnen enthaltenen Elemente anzuwenden.

Dazu erscheint es zunächst nur erforderlich, für die nach der Regel von Dulong und Petit bestimmten (in § 28 und 32 aufgeführten) Atomgewichte der Elemente stöchiometrisch zu ermitteln, mit wie vielen Atomen einfacher Sättigungscapacität sie sich verbinden, und daraus die eigene Sättigungscapacität derselben zu erschliessen. Ist diese bekannt, so kann man durch Anwendung der für die Constitution der Verbindungen geltenden, im vorigen erörterten Gesetze die nähere Zusammensetzung auch derjenigen Verbindungen erschliessen, welche im gasförmigen Zustande nicht bekannt sind.

Die Ermittelung der Sättigungscapacität der Atome auf diesem Wege erscheint besonders für eine grosse Anzahl von Metallen geboten, da nur von sehr wenigen ihrer Verbindungen bisher die Dichte im Gas- oder Dampfzustande ermittelt werden konnte.

Ehe wir indess unseren Schlussfolgerungen diese Ausdehnung geben, ist es nothwendig zunächst zu untersuchen, welchen Irrthümern wir uns durch dieselbe aussetzen, und welcher Grad der Sicherheit sich auf diesem Wege erreichen lässt. Behufs dieser Untersuchung beginnen wir mit der Betrachtung einiger Beispiele.

§ 66.

Für Zink und Quecksilber lässt sich mittelst der Avogadro'schen Regel sowohl das Atomgewicht, als die Sättigungscapacität des Atomes bestimmen. Die Molekeln einiger ihrer gasförmigen Verbindungen werden dargestellt durch die Formeln:

$\mathrm{Zn}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right.$ Zinkmethyl	$\mathrm{Zn}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right.$ Zinkaethyl	
$\mathrm{Hg}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right.$ Quecksilber-methyl	$\mathrm{Hg}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right.$ Quecksilber-aethyl	$\mathrm{H}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$ Quecksilber-chlorid (Sublimat)

Sie enthalten dieselbe Anzahl einfacher Atome wie die entsprechenden Verbindungen z. B. des bivalenten Sauerstoffes:

$\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right.$ Methylaether	$\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right.$ Aethylaether	$\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$ Unterchlorigsäureanhydrid.

während die einwerthigen Atome des Wasserstoffes und des

Chlores mit denselben Radicalen und Atomen die Verbindungen

$H\frown CH_3$	$H\frown C_2H_5$	$H\frown Cl$
Methylwasserstoff	Aethylwasserstoff	Chlorwasserstoff
$Cl\frown CH_3$	$Cl\frown C_2H_5$	$Cl\frown Cl$
Chlormethyl	Chloraethyl	„freies" Chlor

bilden.

Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, dass die Atome des Zinks und des Quecksilbers, wie die des Sauerstoffes, zweiwerthig sind.

Man könnte nun versucht sein, auch alle übrigen Metalle deren nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze bestimmten Atomgewichte dieselbe Menge Chlor zu sättigen vermögen, wie Zink und Quecksilber, als zweiwerthig zu betrachten, und demgemäss den Chloriden derselben, obschon deren Dampf- oder Gasdichte nicht bekannt ist, die Molekularformeln zu geben:

$$BaCl_2,\ SrCl_2,\ CaCl_2,\ MgCl_2,\ CdCl_2,\ CuCl_2,$$
$$PbCl_2,\ NiCl_2,\ CoCl_2,\ MnCl_2,\ FeCl_2.$$

Dieser Schluss auf die Molekulargrösse und gleichzeitig auf die Sättigungscapacität der Atome würde aber mindestens unsicher und für wenigstens eines der erwähnten Metalle nachweislich unrichtig sein.

Denn während, wie es scheint, die meisten der genannten Metalle mit mehr Chlor beständige Verbindungen zu bilden nicht vermögen, giebt das Eisen eine sehr stabile Verbindung, das Eisenchlorid, welche auf jedes Atom Eisen 3 Atome Chlor enthält. Die Dichte dieser Verbindung im Gaszustande wurde zu 11,39 gefunden*). Daraus folgt nach den oben angegebenen Regeln das Molekulargewicht

$$324{,}86 = Fe_2Cl_6$$

*) Deville u. Troost. 1858.

Hiernach muss das Eisen als 4werthig angesehen werden; denn während 6 Verwandtschaftseinheiten erfordert werden, um die 6 einwerthigen Chloratome zu binden, sind noch zwei erforderlich für die Vereinigung der beiden Eisenatome unter sich. Das Eisenchlorid hat demnach eine analoge Zusammensetzung wie der sogenannte Anderthalbchlorkohlenstoff:

$$C_2\,Cl_6.$$

Um der so erwiesenen Quadrivalenz des Eisens auch im Eisenchlorür Geltung zu verschaffen, müsste man dessen Molekulargewicht doppelt so gross als oben geschehen setzen, nämlich zu

$$Fe_2\,Cl_4,$$

entsprechend dem s. g. Einfachchlorkohlenstoff:

$$C_2\,Cl_4,$$

und annehmen, dass in dieser Verbindung jedes Eisenatom durch zwei seiner Verwandtschaftseinheiten mit dem anderen vereinigt wäre, so dass nur je zwei für die Verbindung mit Chlor übrig blieben.

§ 67.

Diese Ansicht ist a priori nicht unzulässig; aber sie lässt sich, bevor nicht die Dichte dieser Verbindung im Gaszustande bekannt ist, weder beweisen noch widerlegen; und dies um so weniger, als selbst für Verbindungen, deren Raumerfüllung im gasförmigen Aggregatzustande gemessen wurde, die Bestimmung der Molekulargrösse noch Zweifeln unterliegen kann. So fand z. B. Mitscherlich für das Chlorür und das Bromür des Quecksilbers die Dampfdichten 8,35 und 10,14, aus denen sich die Molekulargewichte berechnen zu:

$$235{,}7 = HgCl \text{ und } 280{,}2 = HgBr.$$

In den Molekeln dieser Verbindungen erscheint also nur eine der zwei Affinitäten des bivalenten Quecksilberatomes gesättigt. Um diese Unregelmässigkeit zu beseitigen,

macht Kekulé*) die Annahme, die genannten Verbindungen hätten im festen Zustande die durch Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2 auszudrückenden Molekulargewichte; bei der Vergasung aber zerfielen sie in Metall und die höhere Chlor-, resp. Bromstufe:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$
$$Hg_2Br_2 = HgBr_2 + Hg$$

Den nach dieser Ansicht entstehenden Gemengen würden allerdings im Gaszustande dieselben mittleren Dichtigkeiten zukommen, wie den Verbindungen, deren Molekulargewichte ausgedrückt werden durch die Formeln $HgCl$ und $HgBr$. Die Ansicht ist also mit der Beobachtung nicht im Widerspruch. Man kann für dieselbe ausserdem anführen, dass bei der Sublimation von Calomel (Chlorür) jedesmal die Bildung einer gewissen, wenn auch kleinen Menge von Sublimat (Chlorid) beobachtet wird. Indessen ist nicht zu übersehen, dass durch jene Annahme Kekulé's die Schwierigkeit keineswegs gehoben wird; denn statt zweier Molekeln $HgCl$, in deren jeder eine Affinität ungesättigt ist, erhalten wir nach jener Annahme eine vollständig geschlossene Molekel, $HgCl_2$, und eine andere, Hg, mit zwei unbefriedigten Affinitäten. Zudem leuchtet nicht ein, warum das eine Atom Hg dem anderen, ihm völlig gleichen, beide Chloratome entziehen soll, statt dass dieselben sich gleichförmig auf beide vertheilten. Bekennt man sich dagegen zu der Ansicht, die Molekel des gasförmigen Chlorürs sei $HgCl$, so kann man immer noch annehmen, dass bei der Rückkehr in den festen Zustand je zwei Molekeln ihre noch übrige Affinität gegenseitig sättigen und so zu der geschlossenen Verbindung Hg_2Cl_2 zusammentreten.

§ 68.

Wollte man der besprochenen Ansicht analog auch andere Verbindungen mit theilweise ungesättigten Verwandtschaften betrachten, so müsste man consequenter Weise annehmen, das Kohlenoxyd sei ein Gemenge aus

---

*) Lehrbuch I S. 498.

Kohlensäure und isolirten Kohlenstoffatomen, das Stickoxyd aus Sauerstoff und Stickstoff:

$$2\,\overset{''''}{C}\overset{''}{O} = \overset{''''}{C}\overset{''}{O}_2 + \overset{''''}{C}$$

$$2\,\overset{'''}{N}\overset{''}{O} = \overset{'''}{N}\overset{'''}{N} + \overset{''}{O}\overset{''}{O}$$

Annahmen, deren vollständige Unhaltbarkeit zu Tage liegt.

Müssen wir aber annehmen, dass im Kohlenoxyd zwei der Affinitäten des quadrivalenten Kohlenstoffes, im Stickoxyd eine des trivalenten Stickstoffes ungesättigt vorhanden sind, so hat es keine Schwierigkeit, für die Molekel des metallischen Quecksilbers (und ebenso des Cadmium's) beide vorhandenen, für die des Quecksilberchlorür's und Bromür's eine von zweien als ungesättigt anzusehen; um so mehr da die Affinitäten des Quecksilbers fast überall schwächer erscheinen als die des Kohlenstoffes und des Stickstoffes.

Wird dieses zugestanden, so braucht man auch für die zahlreichen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$, die so ausserordentlich leicht zwei Atome Chlor, Brom oder Jod aufnehmen und sich überhaupt wie zweiwerthige isolirte Radicale verhalten, nicht zu der Ansicht seine Zuflucht zu nehmen, ihre zwei noch disponibeln Affinitäten sättigten sich gegenseitig. Für das Elayl z. B. braucht man nicht anzunehmen, die beiden C-atome seien durch zwei Affinitäten miteinander verbunden:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C\overset{\frown}{\underset{\smile}{\quad}}C\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

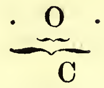
nach der Verbindung mit Chlor aber nur mit je einer:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\|\\Cl\end{matrix}\overset{\frown}{\quad}\begin{matrix}C\\|\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

sondern man darf annehmen, es seien vor dieser Verbindung zwei Affinitäten ungesättigt:

$$\begin{matrix}\cdot\,H\,H\,C\\ \sim\sim\sim\\ C\,H\,H\,\cdot\end{matrix}$$

gerade wie beim Kohlenoxyd



das sich ebenfalls leicht mit zwei Atomen Chlor verbindet.

Diese Annahme scheint um so mehr den Vorzug zu verdienen, als die Vereinigung von Kohlenstoffatomen, die ausserdem nur mit Wasserstoff verbunden sind, in der Regel nur sehr schwierig getrennt werden kann.

§ 69.

Eine ganze Reihe von Fällen, in denen, je nach den Umständen, eine grössere oder geringere Anzahl von Verwandtschaftseinheiten eines Atomes gesättigt zu werden scheint, liefern einige der im vorigen als dreiwerthig aufgeführten Elemente, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon. Dieselben bilden nämlich nicht nur die oben angeführten Vereinigungen mit drei einwerthigen Atomen, sondern auch sehr scharf charakterisirte Verbindungen mit je fünf Atomen einwerthiger Elemente, z. B.

NH_4Cl Salmiak	PH_4Br Hydrobromphosphorwasserstoff	PH_4J Hydrojodphosphorwasserstoff
PCl_5 Fünffachchlorphosphor	PBr_5 Fünffachbromphosphor	$SbCl_5$ Fünffachchlorantimon.

Die Existenz dieser und analoger Verbindungen hat Couper*) veranlasst, dem Stickstoffe für eine Reihe von Verbindungen eine fünffache Sättigungscapacität zuzuschreiben, eine Annahme, welcher u. a. Limpricht in seinem Lehrbuche der organischen Chemie beigetreten ist.

Versucht man das Molekulargewicht solcher Verbindungen nach der Avogadro'schen Regel zu bestimmen, so erhält man stets Zahlen, welche Bruchtheile der im vorigen angenommenen Atomgewichte einschliessen. So fand z. B.

---

*) Ann. chim. phys. [3] 1858 T. 53 p. 488.

Bineau*), dass dem Gase, welches man durch Verflüchtigung des Salmiak's erhält, die Dichtigkeit 0,89 zukomme. Darnach wäre das Molekulargewicht

$$28,94 \times 0,89 = 25,75.$$

Mit Beibehaltung unserer oben bestimmten Atomgewichte ist aber

$$NH_4 Cl = 53,5 = 2 \times 26,75.$$

Das aus der Dichte des Gases berechnete Molekulargewicht entspräche also der Formel

$$N_{\frac{1}{2}} H_2 Cl_{\frac{1}{2}}$$

Ebenso erhielte man für den Fünffachchlorphosphor die Molekularformel

$$P_{\frac{1}{2}} Cl_{\frac{5}{2}}.$$

und ähnliche für analoge Verbindungen.

Wäre man genöthigt, diese Werthe als die wirklichen Molekulargewichte gelten zu lassen, so würde das Atomgewicht des Stickstoffes, des Phosphors, des Chlores und noch einiger Elemente nur halb so gross anzunehmen sein, als wir im vorigen sie angenommen haben; denn als Atom betrachten wir ja die kleinste Menge eines Elementes welche in der Molekel irgend einer Verbindung vorkommen kann.

Wir würden aber mit dieser Reduction noch nicht ausreichen; denn aus der Dichte 0,80**) des in Gas verwandelten carbaminsauren Ammoniaks (sogenannten wasserfreien kohlensauren Ammoniaks) berechnet sich das Molekulargewicht:

$$26 = N_{\frac{2}{3}} H_2 C_{\frac{1}{3}} O_{\frac{2}{3}}$$

Um in dieser, und zugleich in der Formel des Salmiaks, ganze Atomzahlen zu erhalten, müsste man das Atomgewicht des Stick-

*) 1838.
**) H. Rose.

stoffes auf $\frac{1}{6}$ des angenommenen oder $\frac{14,04}{6} = 2,34$ zurückführen und in fast allen übrigen Verbindungen dieses Elementes, auch den aller einfachsten, mindesten 6 Atome annehmen.

§ 70.

Die Nöthigung zu dieser so unbequemen als ungewöhnlichen Annahme ist eine nur scheinbare; die angegebenen Bestimmungen der Molekulargrössen enthalten Fehler.

Schon Mitscherlich*) fand, dass das Antimonchlorid, $SbCl_5$, beim Verdampfen zerfalle in Antimonchlorür, $SbCl_3$, und Chlor, Cl_2. Ebenso zeigte Gladstone**) für das Phosphorbromid, PBr_5, die Zerlegung in PBr_3 und Br_2. Die ungleiche Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte erlaubt in beiden Fällen die Trennung derselben. Erhitzt man $SbCl_5$ oder PBr_5 in einem unvollständig geschlossenen Gefässe, so gelingt es, namentlich wenn man durch dasselbe einen Strom eines indifferenten Gases treten lässt, das leichter flüchtige Cl_2 oder Br_2 hinwegzuführen, während die schwerer flüchtigen Verbindungen $Sb\,Cl_3$ oder PBr_3 zurückbleiben oder sich in den weniger heissen Theilen des Gefässes wieder verdichten. Das gleiche scheint für die Verbindung PCl_5 zu gelten***), nur dass, der grösseren Flüchtigkeit des entstehenden PCl_3 wegen, die zwei Produkte der Zersetzung vielleicht weniger leicht von einander sich trennen lassen.

Durch das Zerfallen erklärt sich das scheinbar aussergewöhnliche Verhalten dieser Substanzen. Sie bilden keine Ausnahme von der Regel Avogadro's, enthalten vielmehr im gasförmigen Zustande in gleichen Räumen genau ebensoviel Molekeln wie alle übrigen Gase. Aber diese Molekeln sind unter sich nicht gleich; die eine Hälfte hat die Zusammensetzung $SbCl_3$ oder PBr_3 etc., die andre ist Cl_2 oder Br_2 etc. Die Dichte des Gemisches muss daher das

*) 1833 Pogg. Ann. Bd. 29 (105) S. 227.

**) 1849 Phil. Mag. [3] vol. 35 p, 345.

***) Vergl. Mitscherlich's Beobachtung a. a. O. S. 222.

arithmetische Mittel sein aus den Dichtigkeiten der beiden zu gleichen Volumen mit einander gemischten Substanzen.

Da nun für alle Substanzen dieser Art die Dichte, soweit sie gemessen worden, das Mittel ist aus den Dichten der einfacheren Verbindungen, aus denen sie entstehen, z. B. die Dichte des Salmiaks, $NH_4 Cl$ (= 0,89) das Mittel aus der des Ammoniaks, NH_3 (= 0,59) und der der Salzsäure, HCl (= 1,25), so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass alle hierher gehörigen Verbindungen, namentlich alle Ammoniaksalze etc., beim Uebergange in den Gaszustand in ihre näheren Bestandtheile zerfallen. Diese Ansicht haben denn auch drei verschiedene Chemiker, Cannizzaro*), Kopp**) und Kekulé***) fast gleichzeitig und unabhängig von einander ausgesprochen†). Später hat Pebal††) auch für den Salmiak diese Ansicht experimentell bestätigt, indem er aus dem Dampfe desselben durch Diffusion in Wasserstoffgas einerseits Salzsäure und andererseits Ammoniak abschied.

§ 71.

In neuester Zeit hat H. Sainte-Claire Deville†††) eine Beobachtung veröffentlicht, welche nach seiner Ansicht beweist, dass dieses Zerfallen nicht stattfinde. Er beobachtete, dass Chlorwasserstoff und Ammoniak, bei einer Temperatur von 350°, bei welcher Salmiak gasförmig, also nach der angeführten Ansicht zerfallen ist, zusammengebracht, eine Steigerung der Temperatur bis auf 394,°5 bewirkten. Er folgert aus dieser Wärmeentwickelung, dass diese beiden Substanzen

---

*) Nota sulle condensazioni di vapore, im Anhange des citirten Sunto etc.; auch: Nuovo Cimento T. VI p. 428; 1857.

**) Ann. Chem. Pharm. 1858 Bd. 105 S. 390.

***) ibid. 1858 Bd. 106 S. 143. Vergl. auch dessen Lehrbuch I S. 443.

†) Vergl. auch Kopp, Jahresbericht f. 1859 S. 27.

††) Ann. Chem. Pharm. 1862 Bd. 123 S. 199.

†††) Comptes r. T. 56 p. 729; Ann. Chem. Pharm. 1863 Bd. 127, S. 108 ff. S. ibid. Bemerkungen von H. Kopp; ebenso S. 280.

eine chemische Verbindung eingingen, der gasförmige Salmiak also eine chemische Verbindung, nicht ein Gemenge von Ammoniak und Salzsäure sei. Er giebt aber nicht an, wie er sich bestimmt überzeugt habe, dass nicht doch im ersten Moment des Zusammentrittes sich fester Salmiak niedergeschlagen, was trotz der hohen Temperatur sehr wohl geschehen konnte. Aber auch, wenn dies nicht der Fall sein sollte, ist der Versuch nicht beweisend. Deville giebt an, die Dichte des verdampften Salmiaks bei 350° = 1,00 gefunden zu haben, d. i. circa 7% grösser als die eines Gemisches aus gleichen Volumen Ammoniak und Salzsäure. Es ist also sehr wohl möglich, dass bei dieser Temperatur der Zerfall noch nicht vollständig ist, dass folglich beim Zusammentreten von Ammoniak und Salzsäure auch bei so hoher Temperatur noch eine theilweise Bildung von Molekeln der Zusammensetzung NH_4Cl und dadurch Entwickelung von Wärme stattfindet.

Mag aber für den Salmiak die Frage noch nicht endgültig entschieden sein, für eine sehr grosse Zahl analog zusammengesetzter Stoffe ist bewiesen, dass sie durch Einwirkung der Wärme zerfallen in eine Verbindung des Typus NH_3 und eine andre des Typus HCl. Namentlich ist dieses der Fall bei Verbindungen, welche an der Stelle einwerthiger einfacher Atome einwerthige zusammengesetzte Radicale enthalten.

§ 72.

Besonders interessant ist z. B. die Beobachtung Baeyer's*) dass Einfachchlorkakodyl bei niederer Temperatur sich mit Chlor zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigt:

$$As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases} + Cl\,Cl = As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Einfachchlor-kakodyl	Chlor	Dreifachchlor-kakodyl

*) Ueber die Verbindungen des Arsen's mit dem Methyle, Ann. Chem. Pharm. 1858 Bd. 107 S. 257.

die entstandene Verbindung aber bei einer sehr geringen Erhöhung der Temperatur wieder zerfällt:

$$As\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ Cl_3\end{matrix}\right. = As\left\{\begin{matrix}CH_3\\ Cl_2\end{matrix}\right. + CH_3, Cl$$

Trichlorkakodyl Arsenmonomethyl-bichlorid Chlormethyl

Das so entstandene Arsenmonomethylbichlorid zeigt abermals dieselbe Erscheinung, bei sehr niedriger Temperatur (—10°) Verbindung:

$$As\left\{\begin{matrix}CH_3\\ Cl_2\end{matrix}\right. + Cl\ Cl = As\left\{\begin{matrix}CH_3\\ Cl_4\end{matrix}\right.$$

Arsenmono-methylbichlorid Chlor Arsenmono-methyltetrachlorid

und bei etwas erhöhter Temperatur (noch unter dem Gefrierpunkte) Zersetzung:

$$As\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \\ Cl_4\end{matrix}\right. = As\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right. + CH_3, Cl$$

Chlorarsen Chlormethyl.

Diese Beobachtungen zeigen, wie ausserordentlich nahe bei Verbindungen dieser Art die Temperaturen einander liegen können, welche die Bildung der Verbindung erlauben und ihren Zerfall bewirken.

§ 73.

Verbindungen vom Typus des Salmiaks, d. h. solche welche aus einem Atom Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon einerseits und andererseits aus fünf einwerthigen Atomen oder Radicalen bestehen, sind schon in sehr grosser Zahl bekannt. Aus ihrem Dasein kann allerdings die Berechtigung hergeleitet werden, dem Stickstoff, wie dies Couper gethan hat, und den ihm verwandten Elementen*) eine fünffache Sättigungscapacität zuzuschreiben.

Diese scheint auch erforderlich, um den inneren Zusammenhang der Atome in allen übrigen Ammoniakver-

---

*) zu denen wahrscheinlich auch in dieser Hinsicht das Wismuth und vielleicht auch Bor und sogar Gold gehören.

bindungen und den ihnen analogen zu erklären. Die Atomgruppe Ammonium, NH_4, z. B., die sehr häufig als einwerthiges Radical in Verbindungen eingeht und bekanntlich dem Kalium analog sich verhält, kann nur unter der Voraussetzung, dass das Stickstoffatom fünfwerthig sei, als in sich zusammenhängendes Radical mit einer noch ungesättigten Verwandtschaft aufgefasst werden.

Man darf aber nicht übersehen, dass man durch diese Veränderung der Auffassung auf einen viel weniger sicheren Boden sich begiebt.*) Alle im bisherigen ausgeführten Deductionen gehen aus von der Hypothese Avogadro's, dass alle Gase in gleichen Räumen, Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt, eine und dieselbe Anzahl von Molekeln enthalten. Aus dieser Hypothese ist die relative Masse der Molekel jedes einzelnen Gases gefolgert, und endlich sind aus den so bestimmten Molekulargewichten mittelst der analytisch gefundenen stoechiometrischen Verhältnisse die Atomgewichte der einzelnen Elemente abgeleitet.

Da wir nun für feste und flüssige Stoffe bis jetzt kein der Avogadro'schen Hypothese gleichwerthiges Mittel zur Bestimmung der Molekularmasse haben, so entbehren unsere Schlussfolgerungen der experimentellen Controle, sobald wir unsre Betrachtungen von den Gasen und Dämpfen auf flüssige und feste Körper übertragen.

Immerhin aber erscheint es für jetzt nicht unzulässig, dem Stickstoff und seinen Homologen, ausser ihren drei starken Verwandtschaftseinheiten, noch zwei schwächere zuzuschreiben, welche zwar im festen und manchmal auch im flüssigen**) Zustande ein viertes und fünftes Atom an

*) Schon 1813 hat Berzelius in Thomson's Journal (Nov 1813 ff.) darauf hingewiesen, dass nur die Gase einen sicheren Anhaltspunkt für die atomistischen Theorien gewähren. S. Ann. Chim. 1814 T. 92 p. 141, Note.

**) Es ist bemerkenswerth und wohl nicht zufällig, dass die Verbindungen vom Typus des Salmiak grossentheils nur in fester Form bekannt sind, da sie beim Erhitzen aus dem festen unmittelbar in den gasförmigen Zustand übergehen. Einige sind allerdings unter normalen Umständen flüssig, wie das Antimonchlorid, andere, wie Phosphorchlorid nur unter verstärktem Drucke.

die Molekel zu fesseln vermögen, welche aber nicht stark genug sind, diese zwei Atome auch dann noch festzuhalten, wenn die in Form von Wärme der Substanz zugeführte Bewegung der Theilchen so lebhaft wird, dass die Substanz in den gasförmigen Zustand übergeht. Man muss dann annehmen, dass die gesteigerte Wärmebewegung nicht nur die einzelnen Molekeln von einander trennt, sondern auch von jeder einzelnen Molekel die zwei am wenigsten fest gebundenen Atome.

§ 74.

Will man aber für den Stickstoff und seine Homologen diese Anschauung gelten lassen, so stellt sich sehr bald die Nothwendigkeit heraus, auch für andre Elemente solche schwächere Affinitäten anzunehmen.

Den salpetersauren Salzen sehr ähnlich verhalten sich bekanntlich die chlorsauren. Aus ersteren oder der Salpetersäure selbst tritt oft die Atomgruppe NO_2 aus und in andre Verbindungen ein. Man nimmt daher diese als in der Salpetersäure und ihren Salzen existirend an, in den chlorsauren Salzen entsprechend die Gruppe ClO_2 und drückt die Constitution z. B. der Kalisalze beider Säuren aus durch die Formeln

$$\left.\begin{matrix} NO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} ClO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

Ist nun in dem ersten Salze das Stickstoffatom dreiwerthig, so erscheint dasselbe auch für das Chloratom im anderen wahrscheinlich.

Andererseits zeigt das Chlor mit dem Mangan eine gewisse Aehnlichkeit, indem überchlorsaures und übermangansaures Kali

$$KClO_4 \qquad \text{und} \qquad KMnO_4$$

isomorph sind. Ist nun das Mangan mindestens zwei-, vielleicht vierwerthig, so scheinen für das Chlor ähnliche Annahmen erforderlich.

Solche Vermuthungen erhalten ihre Bestätigung durch die Existenz von Verbindungen der sogenannten Salzbilder, Chlor, Brom und Jod, unter einander, die auf ein Atom des einen mehrere Atome des anderen enthalten, von denen die am besten bekannte das Dreifachchlorjod, JCl_3, ist. Die Existenz solcher Verbindungen erscheint nicht möglich, wenn nicht wenigstens eines der verbundenen Elemente mehrwerthig ist; denn, wie wir gesehen haben, ist für einwerthige Elemente das wesentliche Charakteristikum, dass sie sich unter einander nur zu je einem Atom vereinigen. Die Existenz von Verbindungen, die wie das Chlorjod andre Atomverhältnisse als das von 1 : 1 enthalten, spricht also dafür, dass den Salzbildern, die im gasförmigen Zustande nur eine Verwandtschaftseinheit zeigen, im festen und flüssigen Zustande deren mehrere zukommen.

Dasselbe scheint für das Fluor zu gelten. Während dieses Element in gasförmigen Verbindungen das Chlor Atom für Atom ersetzt, also einwerthig ist, erscheint es in festen und flüssigen Verbindungeu mehrwerthig. Die einfachste mögliche Formel für das Kieselfluorkalium z. B. ist

$$K_2 \; Si \; Fl_6$$

Eine Molekel dieser Zusammensetzung kann aber durch das vierwerthige Siliciumatom allein nicht zusammen gehalten werden. Da das Kalium immer einwerthig auftritt, so wird es wahrscheinlich, dass das Fluor zum Zusammenhalt der Molekel beitrage, ebenso wie der Sauerstoff im kieselsauren Salze, das durch Ersetzen des Fluors durch die aequivalente Menge Sauerstoff aus jenem entsteht:

$$K_2 \; Si \; O_3$$

und das dem kohlensauren Salze analog zusammengesetzt ist:

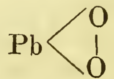
$$K_2 \; C \; O_3.$$

Ein anderes Beispiel liefert das Blei, das, nach seiner Chlorverbindung $Pb \; Cl_2$ beurtheilt, zweiwerthig erscheint. Indessen hat Kekulé*) aus der Zusammensetzung der Ver-

---

*) Lehrbuch I. S. 513.

bindungen dieses Elementes mit Kohlenwasserstoffradicalen es wahrscheinlich gemacht, dass das Blei als vierwerthig betrachtet werden müsse. Ist dies der Fall, so liegt die Annahme nahe, dass im Bleisuperoxyd, $Pb\ O_2$, das zweite loser gebundene Atom Sauerstoff durch die beiden im Chlorblei, $Pb\ Cl_2$, ungesättigt bleibenden, schwächeren Affinitäten gebunden sei. Diese Ansicht scheint manche Vorzüge zu haben vor der anderen, dass die beiden Sauerstoffatome je eine ihrer Affinitäten durch wechselseitige Wirkung, die andre durch die Verbindung mit dem Blei sättigten:



Letztere Ansicht hätte namentlich das gegen sich, dass die beiden O auf ganz gleiche Art gebunden erscheinen, was der Erfahrung nicht zu entsprechen scheint.

Bekennt man sich aber zu der ersteren Ansicht für das Bleisuperoxyd, so kann man ähnliche Ansichten für die sich demselben analog verhaltenden übrigen Superoxyde, Schönbein's Ozonide*), nicht wohl vermeiden. Die vielfache Aehnlichkeit im chemischen Verhalten, die das Blei mit dem Baryum und den übrigen Metallen der alkalischen Erden zeigt, kann uns veranlassen, auch für die Superoxyde dieser Metalle BaO_2 etc., obwohl sie zu Schönbein's Antozoniden**) gehören, eine entsprechende Constitution anzunehmen, also auch dem Baryum u. s. w. noch zwei schwächere Affinitäten zuzuschreiben, dasselbe als unter Umständen vierwerthig zu betrachten. Thut man aber dies, so muss man, der nahen Analogie wegen, auch dem Wasserstoff im Wasserstoffsuperoxyde, H_2O_2, eine verdoppelte Sättigungscapacität zuschreiben, denselben also hier als zweiwerthig ansehen. Die Leichtigkeit des Zerfalles erklärt sich dann aus der Schwäche

*) Ann. Chem. Pharm. 1858 Bd. 108 S. 169.

**) ibid.

der zweiten Affinität, während, wenn man für das Wasserstoffsuperoxyd die Constitutionsformel:

$$\underbrace{\overset{\text{O}}{\text{H}}\quad\overset{\text{H}}{\text{O}}}$$

die allen früher aufgestellten Regeln entspräche, annimmt, für die geringe Stabilität der Verbindung ein Grund nicht wohl zu erkennen ist.

Solcher Beispiele liessen sich noch viele anführen; die gegebenen mögen genügen um zu zeigen, dass sich für die Annahme schwächerer, im Gaszustande, also bei isolirten Molekeln, nicht zur Wirkung kommender Affinitäten mancherlei Gründe geltend machen lassen.

§ 75.

Dass ein Unterschied zwischen den verschiedenen Verwandtschaftseinheiten eines und desselben Atomes stattfinden kann und stattfindet, lässt sich auch für die stärkeren Affinitäten nachweisen, durch welche die Molekeln gasförmiger Stoffe zusammengehalten werden.

Nach den Untersuchungen von Baeyer*) giebt es zwei in ihren Eigenschaften verschiedene, also nur isomere und nicht identische Verbindungen der Formel CH_3Cl. Diese Verschiedenheit kann nur daher rühren, dass es nicht gleichgültig ist, welche der vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes durch Chlor, welche durch Wasserstoff gesättigt wird. Diese vier Affinitäten müssen also unter einander wenigstens zum Theil verschieden sein.

Ebenso giebt es nach Frankland**) zwei von einander verschiedene Kohlenwasserstoffe der Formel C_2H_6. Der eine, das Dimethyl, entsteht durch die Vereinigung von zwei einwerthigen Radicalen Methyl, CH_3; der andere, der

---

*) Ann. Chem. Pharm. 1857 Bd. 103 S. 181.

**) ibid. 1851 Bd. 77 S. 245.; Vergl. a. ib. S 178.

Aethylwasserstoff, durch Vereinigung des ebenfalls einwerthigen Radicales Aethyl, C_2H_5, mit einem Atom Wasserstoff, H. Die beiden Kohlenwasserstoffe werden daher gewöhnlich dargestellt durch die Formeln:

$$CH_3,CH_3 \text{ und } C_2H_5,H.$$

Will man aber nach den oben ausgeführten Regeln den Zusammenhang der einzelnen Atome in der Kette darstellen, so bietet sich für beide Stoffe nur das eine Schema:

C H H H
H H H C

Die Verschiedenheit kann nur darauf beruhen, dass die Affinitäten, durch welche die beiden Kohlenstoffatome unter sich zusammenhängen, in beiden Fällen nicht gleichwerthig sind.

Dergleichen Isomerien mit Verschiedenheit der Eigenschaften kommen nicht selten vor; manche derselben lassen sich aus anderen Umständen erklären, manche aber, wie es scheint, nur durch die Annahme einer Verschiedenheit zwischen einigen der vier Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatomes*).

§ 76.

In der somit als erwiesen zu betrachtenden Existenz solcher Verschiedenheiten unter den Affinitäten eines und desselben Atomes findet die so eben besprochene Annahme schwächerer, nur unter besonderen Umständen wirksamer Affinitäten eine wesentliche Stütze. Die Berechtigung dieser Annahme lässt sich im allgemeinen nicht bestreiten, zumal auch unter den Stoffen, deren Molekulargewicht sicher bestimmt werden kann, d. h. unter den Gasen, nachweislich Molekeln vorkommen, wie Kohlenoxyd, $\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\overset{\prime\prime}{O}$, und Stickoxyd, $\overset{\prime\prime\prime}{N}\overset{\prime\prime}{O}$,

---

*) Vergl. besonders noch die interessanten Beispiele unter den Amylverbindungen: A. Wurtz, über die Hydrate der Kohlenwasserstoffe, Ann. Chem. Pharm. 1863 Bd. 127 S. 236.

in denen ein Theil der Affinitäten der Atome ungesättigt bleibt.

Indessen ist für die Annahme jener schwächeren, oft ungesättigten Affinitäten in allen Fällen, wo es sich nicht um Gase handelt, die Grösse der Molekeln also sich der direkten Bestimmung entzieht, grosse Vorsicht dringend zu empfehlen, da wir ohne dieselbe jeden Augenblick Gefahr laufen, auf's neue der Willkühr Thür und Thor zu öffnen, die nur zu oft schon in den Theorien der Chemie geherrscht hat*).

Wollte man überall da solche accessorische Affinitäten annehmen, wo eine Vereinigung, eine Aneinanderlagerung zweier Molekeln oder auch Atome stattfindet, für welche die Zahl der gewöhnlichen Verwandtschaftseinheiten der Atome nicht ausreicht, so würde man unfehlbar schliesslich auf Absurditäten gerathen.

Es giebt eine sehr grosse Zahl von Fällen, in welchen eine Verbindung zwischen solchen Molekeln stattfindet, welche wir nach den aus Avogadro's Hypothese gezogenen Folgerungen für in sich geschlossene, ohne disponibele Affinitäten halten müssen.

§. 77.

Eine zahlreiche Gruppe solcher Vereinigungen bilden z. B. alle die Stoffe, welche Krystallwasser zu binden vermögen. Wollte man für alle Verbindungen dieser Art besondere Affinitäten der Atome annehmen, so würde man die aus der Betrachtung der Gase hergeleitete, so einfache als elegante Theorie der Affinität durch eine Unzahl unsicherer und nutzloser Hypothesen verdunkeln und verwickeln. Man würde fast so vieler Hypothesen bedürfen, wie man Thatsachen zu erklären hätte.

Man könnte freilich geltend machen, die Vereinigung einer Säure oder eines Salzes mit Krystallwasser trage viel

---

*) S. u. a. die beherzigenswerthe Warnung von Berzelius in seinem 11ten Jahresbericht für 1830 S. 209.
Vergl. a. Laurent, Méthode de chimie p. 27 ff. u. a. a. O.

weniger den Charakter einer eigentlich chemischen Verbindung, wie z. B. die Vereinigung von Salzsäure und Ammoniak zu Salmiak. Denn bei jener bleiben die wesentlichsten Eigenschaften der sich verbindenden Stoffe fast ganz ungeändert, während im Salmiak die sauren wie die basischen Eigenschaften der Bestandtheile verschwinden. Aber es giebt eine grosse Zahl von Zwischengliedern zwischen diesen beiden extremen Fällen, welche das Ziehen einer scharfen Grenze unmöglich machen. Dahin gehören z. B. viele sogenannte Doppelsalze*), das Kaliumplatinchlorid, $K_2PtCl_6 = 2\,KCl + PtCl_4$, und andere Doppelchloride, die Doppelcyanüre und -cyanide, wie das gelbe und rothe Blutlaugensalz, $K_4FeCy_6 = 4\,KCy + FeCy_2$ und $K_6Fe_2Cy_{12} = 6\,KCy + Fe_2Cy_6$, und viele andere Verbindungen.

Je nachdem der chemische Gegensatz der zusammentretenden Stoffe grösser oder geringer ist, verschwinden in der Verbindung mehr oder weniger die charakteristischen Eigenschaften der Bestandtheile, während gleichzeitig die Beständigkeit der Verbindung in der Regel grösser bei scharfem Gegensatze, kleiner bei geringerem ist.

§ 78.

Statt zur Erklärung der Existenz aller dieser Verbindungen ebenfalls, wie in den vorhergehenden Betrachtungen, zurückzugehen auf die Affinitäten der einzelnen Atome, scheint es in den meisten Fällen, für jetzt wenigstens, gerathener, hier die ältere Anschauung beizubehalten, und die Ursache dieser Vereinigungen mit Berthollet in einer der sogenannten Cohaesionskraft gleichartigen Anziehung zwischen den Molekeln zu suchen.

Wenn auch jedes Atom nur eine begrenzte Anzahl anderer gleichzeitig fest zu binden vermag, so dürfen wir

---

*) Nicht zu verwechseln mit den ebenfalls „Doppelsalze" genannten Verbindungen mehrbasischer Säuren, welche, wie das saure schwefelsaure Kali, $KHSO_4$, das Seignettesalz, $KNaC_4H_4O_6$, viele Phosphate und andre, in einer und derselben Molekel verschiedene Metallatome enthalten.

doch nicht annehmen, dass durch die Vereinigung mit denselben seine Wirksamkeit nach aussen vollständig erschöpft oder gelähmt sei. Vielmehr zeigt die Erfahrung, dass auch andere in die Nähe der ersteren kommende Atome eine Anziehung erfahren können. Ist diese grösser als die, durch welche eines der anderen Atome gebunden ist, so wird dieses verdrängt, und das neuhinzugekommene tritt an seine Stelle.

Sind aber die zwischen den Atomen verschiedener Molekeln wirkenden Anziehungen nicht stark genug, um einen wechselseitigen Austausch der Atome, eine chemische Umsetzung hervorzurufen, so kann gleichwohl die Summe aller der Anziehungen, welche die Atome der einen Molekel auf die der andern ausüben, stark genug sein, die beiden Molekeln in gegenseitiger Annäherung festzuhalten, also eine Art Verbindung der Molekeln zu bewirken.

Aendern sich dann die äusseren Umstände, namentlich die Temperatur, so kann es geschehen, dass auch das Verhältniss der verschiedenen Affinitäten geändert wird, und jetzt eine chemische Umsetzung, eine Umlagerung der Atome stattfindet.

Diese Betrachtungsweise wendet z. B. Kekulé*) auf die Verbindungen vom Salmiaktypus an. Dieselbe findet namentlich darin ihre Stütze, dass nach dem Zerfallen der zuerst entstandenen Verbindung in der Regel die Atome oder Radicale anders in die beiden Molekeln vertheilt sind, als vor der Vereinigung; so bei den oben (in § 72.) besprochenen, von Baeyer beobachteten Umsetzungen der Kakodylverbindungen und bei zahlreichen anderen z. B.:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + C_2H_5J = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_2H_5\end{matrix}\right. + HJ$$

Ammoniak — Jodaethyl — Aethylamin — Jodwasserstoff

*) Lehrb. I S. 145; 443 ff. u. a. a. O.

§ 79.

Es ist aber klar, dass zum Zustandekommen einer solchen Aneinanderlagerung nicht erforderlich ist, dass die Molekeln verschiedenartig seien. Es wird auch z. B. der Sauerstoff einer Wassermolekel auf den Wasserstoff einer anderen eine gewisse Anziehung üben, die aber nicht zum Austausche führen kann, wenn sie nicht durch besondere äussere Umstände unterstützt wird. Aus solchen Anziehungen erklärt sich ungezwungen die Zusammenlagerung zu festen Massensystemen, zu festen Körpern, kurz die Erscheinungen, deren Ursache wir mit dem Namen der Cohaesionskraft zu bezeichnen pflegen.

Da von der Anziehung einige Atome anders betroffen werden als andere, so werden die Molekeln, in denen die Atome nicht allseitig symmetrisch angeordnet sind, bestimmte Seiten einander zukehren, bestimmte Richtungen und Stellungen gegen einander einnehmen. Sind aber alle Molekeln eines Körpers in einer bestimmten regelmässigen Weise gegeneinander gestellt und gerichtet, so wird sich auch an endlichen Massen des Körpers eine Verschiedenheit der verschiedenen Richtungen zeigen, mit anderen Worten, der Körper erhält die Eigenschaften eines krystallinischen Mediums.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint das Krystallisiren einfacher Verbindungen, das Krystallisiren mit Krystallwasser, die Bildung von Doppelsalzen durch Vereinigung verschiedener in sich geschlossener Molekeln, endlich die Bildung von Verbindungen nach dem Typus des Salmiak's und viele andre Erscheinungen alle als Folgen einer und derselben Art von Wirkungen. Diese Vereinigungen entstehen darnach nicht wie die eigentlichen chemischen Verbindungen durch die oben dargelegte kettenartige Aneinanderfügung der Atome, bei der jedes Atom eine bestimmte und begrenzte Zahl anderer zu fesseln vermag, sondern sie werden hervorgerufen durch die Summe der Anziehungen, welche die zu Molekeln vereinigten Atome noch über die Grenzen der Molekeln hinaus zu üben vermögen.

§ 80.

Auf den ersten Blick scheint zwar zwischen dem Krystallisiren einer aus lauter gleichartigen Molekeln bestehenden Substanz, z. B. des Chlorkalium's, und der Vereinigung mit Krystallwasser, z. B. beim Chlorcalcium, ein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Es ist nämlich schon durch mannigfache Beobachtungen über Lösung, Löslichkeit, übersättigte Lösungen u. a., besonders scharf aber durch die schönen Untersuchungen von Rüdorff*) über das Gefrieren der Salzlösungen, erwiesen, dass die Verbindung mit Krystallwasser in der Regel den festen Aggregatzustand überdauert und auch noch in der Lösung innerhalb gewisser Grenzen fortbesteht. Man könnte daraus folgern, dass sie doch wesentlich anderer Natur sei, als die Vereinigung der Molekeln zu krystallisirten endlichen Aggregaten. Indessen zwingt uns nichts zu der Annahme, dass bei der Auflösung eines festen Körpers, eines Krystalles von Chlorkalium z. B., derselbe sofort in einzelne Molekeln zerfalle. Im Gegentheil scheint diese Annahme gar nicht zulässig zu sein. Bekanntlich wird die Wärme, welche beim Auflösen eines festen Körpers verschwindet, in der Regel nicht sofort vollständig beim Uebergange in den flüssigen Zustand verschluckt, sondern ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben wird noch nachträglich absorbirt, wenn die zuerst entstandene concentrirte Lösung durch weiteren Zusatz des Lösungsmittels verdünnt wird. Dieses nachträgliche Verschwinden von Wärme kann wohl kaum anders gedeutet werden als durch die Annahme, dass zuerst beim Auflösen noch grössere Gruppen von Molekeln ihren Zusammenhang bewahren, bei grösserer Verdünnung der Lösung aber auch dieser durch die Wirkung des Lösungsmittels aufgehoben und dabei Wärme verbraucht werde. Diesen Verbrauch von Wärme selbst kann man wohl nur so auffassen, dass die Theilchen der Flüssigkeit denen des vorher festen Körpers beim Zusammenstosse von ihrer rotirenden, vollenden, oder fortschreitenden Bewegung mittheilen und

---

*) Pogg. Ann. 1861 Bd. 114 S. 63.
- - 1862 - 116 - 55.

dadurch selbst an Bewegung, und somit an Wärme verlieren.

§ 81.

Die Annahme grösserer, noch zusammenhängender Gruppen von Molekeln scheint für viele Fälle nothwendig zu sein, namentlich zur Erklärung des Erweichens mancher Stoffe vor dem Schmelzen. Auch der eigenthümliche zwischen Fest und Flüssig in der Mitte stehende Zustand der quellungsfähigen organischen Gewebe und ähnlicher Substanzen scheint sich aus ähnlichen Annahmen erklären zu lassen. Vielleicht auch beruht die Schwierigkeit, mit der gewisse Substanzen, die Graham*) als Colloide bezeichnet hat, durch poröse Membranen diffundiren, darauf, dass sie aus grösseren zusammenhängenden Aggregaten von Molekeln bestehen.

§ 82.

Aus diesen und ähnlichen Betrachtungen ist ersichtlich, wie schwierig es ist, für flüssige und feste Stoffe die Masse ihrer Molekeln zu bestimmen. Es ist möglich, dass die fortschreitende Erkenntniss uns mehr und mehr die Mittel liefern wird, auch hier das Problem zu lösen, möglich aber auch, dass, wenigstens in vielen Fällen, der Begriff der Molekeln streng genommen hier nicht mehr dem thatsächlichen Verhältnisse entspricht, eine bestimmte räumliche Abgrenzung solcher kleinen Massensysteme von einander vielmehr häufig gar nicht stattfindet. Jedenfalls ist grosse Vorsicht nöthig, wenn man den von den gasförmigen Stoffen abstrahirten Begriff auf feste Körper und Flüssigkeiten übertragen will.

Eine solche Uebertragung ist aber oft nothwendig oder doch wünschenswerth, damit man die chemischen Umsetzungen auch der festen und flüssigen Stoffe in derselben Weise wie die der Gase durch die chemischen Formeln ausdrücken könne. Für diese Umsetzungen gewinnt man den einfachsten Ausdruck, wenn man die Veränderungen betrachtet,

---

*) Phil. Trans. f. 1861 p. 183; Ann. Chem. Pharm. 1862 Bd. 121 S. 1 ff.

welche die einzelnen Molekeln der in Wechselwirkung tretenden Substanzen erfahren. Eine geringere Quantität als eine einzelne Molekel kann bei solchen Wirkungen nicht selbständig auftretend gedacht werden, da ja die Molekel ein in sich zusammenhängendes Massensystem bildet. Man hat dem entsprechend auch wohl die Molekel definirt als die kleinste Masse, welche sich an einer chemischen Zersetzung betheiligt; diese Definition ist aber sehr viel weniger sicher und bestimmt, als die aus der Avogadro'schen Hypothese hergeleitete.

§ 83.

Diese Unsicherheit wird noch merklich dadurch vergrössert, dass für viele Elemente, für die grösste Zahl der Metalle, zwar das Atomgewicht mittelst der Regel von Dulong und Petit sicher bestimmt werden kann, die Sättigungscapacität des Atomes aber, bei dem Mangel gasförmiger Verbindungen, sich der direkten Bestimmung entzieht.

Auf diese Sättigungscapacität lässt sich zwar aus den Resultaten der stoechiometrischen Untersuchungen ein unmittelbarer Schluss ziehen; aber das Ergebniss eines solchen Schlusses ist, so lange die Molekulargrösse der untersuchten Verbindung unbekannt ist, viel weniger zuverlässig, als es auf den ersten Blick scheinen könnte.

Die analytischen Bestimmungen haben z. B. ergeben, dass in den Verbindungen des Aluminiums mit den sg. Salzbildern auf jedes Atom des Metalles ($Al = 27{,}_3$) je drei Atome Fluor, Chlor, Brom oder Jod kommen. Die einfachste Folgerung aus diesem empirischen Resultate scheint die Annahme zu sein, die Zusammensetzung der Molekeln jener Verbindungen werde ausgedrückt durch die Formeln:

$$AlFl_3, \ AlCl_3, \ AlBr_3, \ AlJ_3,$$

und das Atom des Aluminiums sei folglich dreiwerthig.

Beide Folgerungen sind aber nachweislich unrichtig. Aus den Untersuchungen von Deville und Troost ergiebt

sich die Dampfdichte dreier dieser Verbindungen, bezogen auf die der atmosphärischen Luft als Einheit,

für Chloraluminium	9,35
für Bromaluminium	18,62
für Jodaluminium	27,0

und daraus (nach §. 14. und 15) die Molekulargewichte

$$Al_2\,Cl_6 = 267,4\,;\ Al_2\,Br_6 = 534,4\,;\ Al_2\,J_6 = 815,4.$$

Hieraus folgt, aus den in § 65 bei Betrachtung des Eisenchlorids angegebenen Gründen, dass das Atom des Aluminiums nicht drei-, sondern mindestens vierwerthig ist, die Constitution der Chlorverbindung z. B. dargestellt wird durch das Schema:

Al Cl Cl Cl

Cl Cl Cl Al

Aehnlichen Irrthümern, wie dem hier besprochenen, ist man überall da ausgesetzt, wo der Mangel gasförmiger Verbindungen die Anwendung der Avogadro'schen Hypothese unmöglich macht.

Indessen lässt sich doch wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit aus den stoechiometrischen Zahlen, mit Hülfe vorsichtig gewählter Analogien, die Sättigungscapacität der meisten Atome erschliessen, wenn auch diesen so erschlossenen Werthen nicht dieselbe Zuverlässigkeit und Sicherheit beigelegt werden kann, wie den aus der Dichte gasförmiger Verbindungen gefolgerten.

§ 84.

In die nachstehende, nach der Sättigungscapacität der Atome geordnete Uebersicht der Elemente habe ich demgemäss auch die grosse Mehrzahl derer aufgenommen, auf welche die Avogadro'sche Hypothese bisher zur Bestimmung der Sättigungscapacität nicht angewandt werden konnte. Dieselben sind durch den Atomzeichen beigefügte Sternchen unterschieden, und zwar bezeichnet ein einfaches Sternchen *

diejenigen, für welche wenigstens das Atomgewicht als mit Sicherheit festgestellt angesehen werden darf†), ein Doppelsternchen ** dagegen diejenigen, deren Atomgewicht sowohl, als dessen Sättigungscapacität nur aus den stoechiometrischen Zahlen nach Analogien erschlossen werden kann, da weder die Dichte gasförmiger Verbindungen, noch die Wärmecapacität der Atome bekannt ist.

Als einwerthig (oder wenigstens in der Regel einwerthig*) erscheinen die Atome der Elemente:

Wasserstoff . . .	H =	1	Lithium	*Li =	7,03
Fluor	Fl =	19,0	Natrium . . .	*Na =	23,05
Chlor	Cl =	35,46	Kalium	*Ka =	39,13
Brom	Br =	79,97	Rubidium . . .	**Rb =	85,4 (Bunsen, Piccard)
Jod	J =	126,8	Caesium	**Cs =	133,0 (Johnson und Allen)
Silber	*Ag =	107,94	Thallium	**Tl =	204 (Lamy)

Dreiwerthig**) sind;

Bor	B =	11,0
Stickstoff	N =	14,04
Phosphor	P =	31,0
Arsen	As =	75,0
Antimon	Sb =	120,6
Wismuth	Bi =	208,0
Gold	*Au =	196,7

Zweiwerthig treten auf:

Sauerstoff . . .	O =	16,00	Zink.	Zn =	65,0
Schwefel	S =	32,07	Beryllium . . .	**Be =	9,3 (Awdejew)
Selen	Se =	78,8	Magnesium . . .	*Mg =	24,0
Tellur	Te =	128,3	Calcium . . .	*Ca =	40,0
Quecksilber . . .	Hg =	200,2	Strontium . . .	*Sr =	87,6
Kupfer	*Cu =	63,5	Baryum . . .	*Ba =	137,1
Cadmium . . .	*Cd =	111,9			

---

†) deren Atomgewicht also in einer der in den §§ 20, 21, 28 und 32 mitgetheilten Tabellen enthalten ist.

*) Vergl. § 73.

**) Vergl. übrigens § 72.

Vierwerthige Atome scheinen einer grossen Zahl von Elementen zuzukommen, nämlich:

Kohlenstoff . .	C = 12,0	
Kiesel . . .	Si = 28,5	
Zirkon . . .	Zr = 90	
Titan	Ti = 48,1	
Tantal	**Ta = 137,6	(H. Rose)
Zinn	Sn = 117,6	

Blei	*Pb = 207,0	Kobalt	*Co = 58,74
Palladium . . .	*Pd = 106,0	Nickel	*Ni = 58,74
Ruthenium . .	**Ru = 104,3 (Claus)	Mangan	*Mn = 55,14
Rhodium . . .	*Rh = 104,3	Eisen	Fe = 56,05
Platin	*Pt = 197,1	Aluminium . . .	Al = 27,3
Iridium	*Jr = 197,1	Chrom	*Cr = 52,6
Osmium	*Os = 199,0		

Von diesen Elementen werden aber einige, namentlich Pb, Pd, Co, Ni, Mn, Fe und auch Cr, in vielen ihrer Verbindungen zweckmässiger als zweiwerthig betrachtet, wobei man es unentschieden lassen kann, ob in diesen Verbindungen zwei der Verwandtschaftseinheiten des Atomes ungesättigt bleiben oder durch die Verbindung mit einem anderen Atome derselben Art gesättigt werden.†)

Vielleicht findet in manchen Fällen das eine, in anderen das andre statt. Der Isomorphismus des mangansauren und chromsauren Kali mit dem schwefelsauren und selensauren z. B. scheint für die erst erwähnte Möglichkeit zu sprechen.

Einige der als vierwerthig aufgeführten Metalle besitzen vielleicht noch eine schwache fünfte und sechste Affinität, wenn anders die Angaben richtig sind, nach welchen Jr, Os, Mn, und Cr mit mehr als vier Atomen Chlor Verbindungen von freilich sehr geringer Stabilität bilden.

Sie würden in diesem Falle den Uebergang bilden zu den Elementen mit sechsfacher Sättigungscapacität

†) Vergleiche § 65 ff das vom Eisenchlorür gesagte, das sich leicht auf entsprechende Verbindungen übertragen lässt.

des Atomes.†) Als solche sechswerthige Elemente müssen höchst wahrscheinlich angesehen werden:

Molybdän	. .	* Mo =	92
Vanadin	. .	** Vd =	137 (Berzelius)
Wolfram	. .	* Wo =	184

Ausser den hier besprochenen Elementen sind noch sechs stoechiometrisch untersucht, nämlich Cer, Lanthan, Didym, Niobium, Thorium und Uran. Es scheint mir aber noch zu gewagt, aus deren empirisch gefundenen Mischungsgewichten auf die wahren Atomgewichte derselben und deren Sättigungscapacität Schlüsse zu ziehen.

Ausserdem ist noch die Existenz von fünf oder sechs Elementen nachgewiesen oder behauptet, für welche aber bis jetzt auch das empirische Mischungsgewicht noch nicht festgestellt wurde.

§ 85.

Von der so bestimmten Sättigungscapacität der Atome ausgehend, kann man nun weiter schliessen auf das Molekulargewicht und die Constitution auch nicht gasförmiger Verbindungen, indem man für beide die von den gasförmigen Verbindungen abstrahirten Regeln als gültig betrachtet. Diese Schlüsse haben ebenfalls eine oft ziemlich grosse Unsicherheit. Bleibt man sich aber dessen bewusst, und legt man daher auf diese Folgerungen nicht mehr Gewicht, als sie verdienen, so ist diese Ausdehnung und Verallgemeinerung jener für die Gase geltenden Gesetze durchaus ungefährlich; für die Betrachtung und Darstellung der chemischen Vorgänge aber ist dieselbe von grossem praktischen Werthe.

---

†) Es scheint bemerkenswerth, dass, wo ein Element in verschiedenen Fällen verschiedene Sättigungscapacität zu zeigen scheint, dieselbe in der Regel variirt entweder von 1 : 3 : 5 oder von 2 : 4 : 6. Ersteres z. B. bei Jod und Stickstoff (vergl. § 72 und 73), letzteres bei Blei, Chrom etc. (vergl. a. § 74) Es erinnert dies an die Eigenschaften zusammengesetzter Radicale, § 57.

Bei diesen weiter gehenden Folgerungen ist natürlich die möglichste Vorsicht und Umsicht sehr geboten, damit man sich nicht gar zu weit vom sicheren Boden der Thatsachen entferne.

Um zunächst die Molekularmasse einer nicht im gasförmigen Aggregatzustande bekannten Verbindung zu bestimmen, nimmt man in der Regel eine möglichst nahe verwandte Verbindung von bekanntem Molekulargewicht zum Ausgangspunkte, wo möglich eine solche, aus welcher sich jene dadurch ableiten lässt, dass ein oder einige wenige Atome oder Radicale durch andre ersetzt werden. Man setzt das gesuchte Molekulargewicht dem bekannten möglichst entsprechend, lässt die vom Austausch nicht betroffenen Theile ungeändert und fügt die neu eintretenden an Stelle der ausgeschiedenen hinzu.

§ 86.

In dieser Weise pflegt man z. B. aus dem bekannten Molekulargewicht der Säuren das ihrer Salze und analogen Verbindungen (Aether etc.) herzuleiten, indem man den sogenannten „basischen“ oder „typischen“*) Wasserstoff durch Metallatome oder zusammengesetzte Radicale ersetzt.

Sind die für denselben eintretenden Atome oder Radicale ebenfalls, wie der Wasserstoff, einwerthig, so gestaltet sich die Sache äusserst einfach; der Wasserstoff wird durch dieselben Atom für Atom vertreten; z. B.:

aus HCl (Salzsäure)	wird	KCl (Chlorkalium)
aus HNO_3 (Salpetersäure)	wird	KNO_3 (Kalinitrat)
aus H,CHO_2 (Ameisensäure)	wird	$K.CHO_2$ (Kaliformiat).

*) „Typisch“ nennt man den durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff, indem man die Säure aus dem Wasser (oder Wasserstoff) als Typus entstanden denkt. Es ist derjenige Wasserstoff, welcher dann von dem ursprünglichen Typus noch übrig ist; z. B.:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ Salpetersäure $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$ Ameisensäure

Ebenso bei den aus dem Wasser abzuleitenden Verbindungen

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O$
(Wasser)	(Kalihydrat)	(Natronhydrat)	(Silberoxyd)

Die Atome vieler anderen Metalle sind aber, wie wir im vorigen gesehen haben, zweiwerthig und ersetzen daher in den Säuren je zwei Atome Wasserstoff. Sind nun in der Molekel einer Säure zwei solche durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden, wie z. B. im Schwefelwasserstoff, H_2S, so führt man für diese in die Molekel geradezu das zweiwerthige Metallatom ein, wie z. B.:

Schwefelzink: ZnS.

Ebenso wird aus Wasser: H_2O, Zinkoxyd: ZnO.

Ist aber in der Säure nur ein durch Metalle zu ersetzendes Wasserstoffatom vorhanden, so muss man, um nicht halbe Atome zu erhalten, die Molekularformel verdoppeln; so z. B. wird aus zwei Molekeln Chlorwasserstoff, 2 HCl, eine Molekel

Chlorzink: $Zn\,Cl_2$

Ganz dieselben Betrachtungen finden ihre Anwendung auf die Säuren, welche ausser dem Wasserstoff, nicht wie HCl und H_2S, nur einfache Atome, Cl und S, sondern Atomgruppen enthalten. So z. B. wird

aus H_2,C_2O_4*)	Zn,C_2O_4;	aus H_2SO_4*)	Zn,SO_4;
Oxalsäure	Zinkoxalat	Schwefelsäure	Zinksulphat
aus $2.(H, C\,HO_2)$	$Zn, 2\,(CHO_2)$;	aus $2(H, NO_3)$	$Zn, 2\,(NO_3)$.
Ameisensäure	Zinkformiat	Salpetersäure	Zinknitrat.

Bei noch höherer Sättigungscapacität der in die Molekel einzuführenden Atome kann die Sache noch ver-

*) Das Molekulargewicht der zwei- und mehrbasischen Säuren, d. h. solcher, die zwei und mehr durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, lässt sich in der Regel nicht direkt bestimmen, da diese Säuren meist nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Man leitet es ab aus dem Molekulargewichte ihrer Aether, d. h. solcher Verbindungen, in welchen der Wasserstoff durch aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Radicale ersetzt ist.

wickelter werden. Die gegebenen Beispiele werden aber genügen, um auch für diese Fälle den Weg zu zeigen.

Auch für solche Verbindungen, welche nicht auf einfache Weise aus solchen von bekanntem Molekulargewicht durch Vertauschung weniger Atome oder Radicale abgeleitet werden können, kann man durch Anwendung der für die kettenartige Vereinigung der Atome geltenden Regeln (§ 51 ff.) häufig das Molekulargewicht mit einiger Wahrscheinlichkeit richtig bestimmen.

So lange es an sicheren Mitteln zur Bestimmung des Molekulargewichtes fester und flüssiger Stoffe fehlt, wird man es dabei als Regel betrachten, die Ausdrücke für diese Molekulargewichte so einfach zu wählen wie möglich, also die Molekulargewichte nicht grösser anzunehmen als es zur Vermeidung von Bruchtheilen von Atomen erforderlich ist.

§ 87.

Auch für die Constitution der Molekeln fester und flüssiger Verbindungen, für die Lagerung der Atome in denselben dürften mit geringen Modificationen, deren einige oben*) besprochen, dieselben Regeln Gültigkeit haben wie für die gasförmigen Verbindungen, also die kettenartige Vereinigung u. s. f. Der Einfluss dieser Constitution auf die Eigenschaften der Stoffe, der bei den Gasen sehr vielfach sich der Beobachtung entzieht, tritt gerade bei festen und flüssigen Stoffen in sehr vielen Fällen deutlich hervor.

In den physikalischen Eigenschaften der Gase macht sich, ausser der Gesammtmasse der Molekel, dem Molekulargewicht, in der Regel keine andere von der Natur der Molekeln abhängende Grösse geltend. Die physikalischen Erscheinungen, welche gasförmige Substanzen zeigen, scheinen wesentlich und in erster Linie abzuhängen von der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molekeln, auf welcher das eigenthümliche des gasförmigen Aggregatzustandes beruhet, und diese geradlinig fortschreitende Bewegung wird,

---

*) § 64 ff.

ausser durch die Temperatur, bestimmt durch die Masse der Molekeln.

Sie ist proportional der absoluten Temperatur und der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht; für gleiche Temperatur verhalten sich also die Geschwindigkeiten der Molekeln zweier Gase wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten*). Die Constitution und Natur der Molekeln zeigt keinen, oder nur einen untergeordneten Einfluss auf die Bewegung der Molekeln und somit auf die äusseren Eigenschaften der Gase.

Nur die grössere oder geringere Leichtigkeit der Verdichtung, die Tension der Dämpfe, hängt ab von den wechselseitigen Anziehungen der Molekeln, von deren Natur und den ihnen innewohnenden Kräften und damit auch von der Atomlagerung in denselben. Vorzugsweise aber geben über die letztere die chemischen Umwandlungen, die Verbindungen und Zersetzungen Aufschluss.

Anders bei den flüssigen und festen Stoffen, bei denen auch die äusserlich hervortretenden physikalischen Eigenschaften wesentlich gerade durch die Art der Atomgruppirung in den Molekeln bedingt werden. Obschon wir in der Erkenntniss dieser Abhängigkeit über einen viel versprechenden Anfang bisher kaum hinausgekommen, so ist doch schon viel interessantes über dieselbe bekannt geworden.

Der grösste und fruchtbarste auf diesem Gebiete errungene Erfolg ist wohl die Mitscherlich'sche Entdeckung des Isomorphismus und Polymorphismus.

Die Ergebnisse dieser wichtigen Entdeckung sind so allgemein bekannt, dass es genügen wird, wenn wir hier derselben nur erwähnen, ohne weiter auf den Gegenstand einzugehen.

Auch in der Betrachtung anderer gesetzmässiger Beziehungen zwischen der atomistischen Constitution und den Eigenschaften der Stoffe wollen wir uns hier darauf beschränken, einige der auffallendsten Beispiele anzuführen.

---

*) S. das nähere in den oben angeführten Abhandlungen von Clausius.

§ 88.

Der Raum, welchen den Molekulargewichten proportionale Quantitäten der verschiedenen Verbindungen im flüssigen und festen Zustande erfüllen, hängt ab nicht nur von der Zahl und Art der vereinigten Atome, sondern auch von der Art und Weise, in welcher dieselben mit einander vereinigt sind. Diese Abhängigkeit ist, trotz vielfacher Untersuchungen, weit entfernt vollständig erkannt zu sein; aber es ist schon jetzt, besonders durch die umfangreichen Untersuchungen von H. Kopp†), mancher interessante Einblick gewonnen. Kopp hat u. a. gezeigt, dass auf die Raumerfüllung der Kohlenstoffverbindungen die in dieselben eingehenden Atome des Sauerstoffes*) und des Stickstoffes**) einen verschiedenen Einfluss ausüben, je nachdem die Affinitäten eines dieser Atome alle durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom oder durch zwei, resp. drei, verschiedene Atome gesättigt werden. Das sogenannte „specifische“ oder „Atom-“, besser „Molekularvolum“, d. h. der Raum, welcher von dem Molekulargewichte erfüllt wird, ist ein anderer, je nachdem Sauerstoff oder Stickstoff in der einen oder anderen Weise mit dem Kohlenstoff verbunden sind.

Kopp hat gezeigt, dass die flüssigen Kohlenstoffverbindungen in ihrer Dichtigkeit, resp. Raumerfüllung, nur dann gesetzmässige Beziehungen hervortreten lassen, wenn man dieselben bei Temperaturen vergleicht, bei welchen die Dampfspannung aller dieser Flüssigkeiten dieselbe ist, also z. B. bei den Temperaturen, bei welchen sie bei mittlerem Barometerstande sieden, also bei ihren Siedpunkten.

Wählt man zur Gewichtseinheit das Gramm, und zur Raumeinheit das Cubikcentimeter, so wird, nach Kopp, das Molekularvolum eines flüssigen Kohlenwasserstoffes der

---

†) seit 1841 in den Ann. Chem. Pharm. veröffentlicht.

*) Ann. Chem. Pharm. 1854 Bd. 92 S. 24 ff.; 1855 Bd. 96 S. 180.

**) ibid. 1856 Bd. 97 S. 374.

Formel C_x, H_y für die Temperatur des Siedpunktes annähernd ausgedrückt durch die Relation:

$$V = 11,0\ x + 5,5\ y$$

z. B.:	berechnet:	beobachtet:
Benzol $= C_6H_6$	$; V = 11,0 \cdot 6 + 5,5 \cdot 6 = 99;$	$= 96$ bei 80° C.
Cymol $= C_{10}H_{14}$	$; V = 11,0 \cdot 10 + 5,5 \cdot 14 = 187;$	$= 183$ bis 185 „ 175° C.

Enthält die Verbindung ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, so wächst für jedes hinzutretende Sauerstoffatom das Molekularvolumen beim Siedpunkte um 12,2 CC, wenn beide Affinitäten des Sauerstoffatomes durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom gesättigt werden*), dagegen nur um 7,8 CC, wenn das Sauerstoffatom mit zwei verschiedenen Atomen verbunden ist.**)

So haben wir z. B. für:

	berechnet;	beobachtet:
Aldehyd $= C_2H_4O$	$; V = 11 \cdot 2 + 5,5 \cdot 4 + 12,2 = 56,2;$	$= 56,0 - 56,9$ bei 21° C.
Alkohol $= C_2H_6O$	$; V = 11 \cdot 2 + 5,5 \cdot 6 + 7,8 = 62,8;$	$= 61,8 - 62,5$ „ 78° „
Essigsäure $= C_2H_4O_2$	$; V = 11 \cdot 2 + 5,5 \cdot 4 + 12,2 + 7,8 = 64,0;$	$= 63,5 - 63,8$ „ 118° „

Für jedes in eine Kohlenwasserstoffverbindung eingehende Stickstoffatom vergrössert sich das Molekularvolum um 2,3 CC, wenn die drei Verwandtschaftseinheiten jenes Atomes durch drei verschiedene Atome (Kohlenstoff oder Wasserstoff) gesättigt werden, dagegen um 17,0 CC, wenn alle drei Einheiten auf die Verbindung mit einem und demselben Kohlenstoffatom verwandt werden*); z. B.:

	berechnet:	beobachtet:
Anilin $= C_6H_7N$	$; V = 11 \cdot 6 + 5,5 \cdot 7 + 2,3 = 106,8$	$= 106,4$ bis $106,8$ b. 184°
Benzonitril $= C_7H_5N$	$; V = 11 \cdot 7 + 5,5 \cdot 5 + 17,0 = 121,5$	$= 121,6$ bis $121,9$ b. 191°

---

*) s. g. „Sauerstoff im Radical."

**) „Sauerstoff ausserhalb des Radicales".

*) Es erscheint bemerkenswerth, dass, wenn zwei Atome sich mit mehr als je einer Verwandtschaftseinheit verbinden, also eine innigere Verbindung, die in der That auch schwieriger zerlegt wird, eingehen, das Volumen der Verbindung g r ö s s e r und nicht etwa kleiner wird. Ueber die Ursache dieser auffallenden Thatsache kann man bis jetzt nur Vermuthungen aufstellen. Vergl. a § 59.

Aehnliche Beziehungen zwischen der atomistischen Constitution und den physikalischen Eigenschaften der Stoffe werden voraussichtlich noch in sehr grosser Zahl aufgefunden werden.

§ 89.

Dass auch die eigentlich chemischen Eigenschaften der Verbindungen nicht nur von der Natur, sondern auch von der Art der Vereinigung ihrer Bestandtheile abhängen, ist seit langer Zeit bekannt. Ueberall auf chemischem Gebiete trifft man auf Thatsachen, welche diesen Satz beweisen.

Die Art und Weise dieser Abhängigkeit lässt sich für viele Fälle schon aus den im vorigen ausgeführten Betrachtungen herleiten. So z. B. müssen isomere Verbindungen häufig verschiedene Zersetzungsproduckte geben, weil die Atome in der Kette in verschiedener Weise aneinander gereiht sind, beim Zerreissen der Kette daher verschiedene Atomgruppen abgesondert werden.

Es scheint aber die Ordnung und Reihenfolge der Atome in den Verbindungen auch dadurch einen wesentlich bestimmenden Einfluss auf das chemische Verhalten der Stoffe auszuüben, dass die Affinitäten der einzelnen Atome durch die Natur ihrer Nachbaratome, mit denen sie in unmittelbarer Verbindung sich befinden, oft erheblich modificirt werden. Namentlich macht sich in dieser Weise der Einfluss in denjenigen Eigenschaften der Atome geltend, welche man als die elektrochemischen zu bezeichnen pflegt.

Ist ein Atom mehrfacher Sättigungscapacität verbunden mit einem oder mehreren Atomen von ausgeprägt elektropositivem oder negativem Charakter, oder mit Radicalen, welche vorwiegend solche Atome enthalten, so wird es geneigt, seine noch übrigen Affinitäten durch Atome von entgegengesetztem Charakter zu befriedigen. Die Vereinigung mit Atomen oder Radicalen von positivem Charakter vergrössert die Affinität zu solchen von negativem und vermindert die zu positiven, und umgekehrt.

Wird z. B. von den zwei Wasserstoffatomen, welche im Wasser an das Sauerstoffatom durch dessen zwei Ver-

wandtschaftseinheiten gebunden sind, das eine durch ein Atom eines elektropositiven Metalles ersetzt, so wird dadurch der Austausch des anderen Wasserstoffatomes gegen ein Atom oder Radical von negativem Charakter erleichtert. Während der Austausch eines Wasserstoffatomes im Wasser gegen ein Chloratom, wodurch unterchlorige Säure entstehen würde, jedenfalls nur schwierig, wenn überhaupt, stattfindet, geschieht derselbe sehr leicht, nachdem ein Wasserstoffatom des Wassers durch ein Atom Kalium ersetzt worden.

Aus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ wird nicht (oder schwierig) $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$

Wasser — unterchlorige Säure

aus $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ wird leicht . . . . . . $\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O$

Kalihydrat — unterchlorigsaures Kali.

§ 90.

Solche Aenderungen der Verwandtschaften durch den Einfluss der benachbarten Atome scheinen sehr oft oder vielleicht überall vorzukommen. Eines der auffälligsten und allgemeinsten Beispiele ist die Abhängigkeit der Sättigungscapacität der organischen Säuren von der Art der Vertheilung der Sauerstoffatome in den Molekeln derselben. Das allgemeine Gesetz, welches diese Abhängigkeit beherrscht, wurde 1858, wenn auch in etwas unbestimmter Form, von A. S. Couper ausgesprochen*), klar und scharf aber von Kekulé**) aufgestellt, der schon früher***) die Aufmerksamkeit der Chemiker

*) a. a. O p. 115 der engl. und p. 485 der franz. Publication.

**) In der 1859 erschienenen ersten Lieferung seines Lehrbuches, besonders S. 130, 131, 174, 175; ferner Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 2me série, T. X. no. 7 und Ann. Chem. Pharm. Bd. 117 S. 129 Vergl. a. ibid. Bd. 130 S. 11.

***) In seiner Mittheilung über die Bildung der Glycolsäure aus Essigsäure, Verhandl. d. naturhist. med. Ver. z. Heidelberg v. 8. Febr. 1858, in den Heidelb. Jahrb. d. Lit. 1858 No. 22 S. 337.

auf die Thatsachen gelenkt hatte, welche dieses Gesetz zu beweisen besonders geeignet erscheinen.

Ist ein Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffatome verbunden, das durch seine zweite Verwandtschaftseinheit mit einem Atom Kohlenstoff in Verbindung steht, so hängt es von der Natur der ausserdem mit diesem Kohlenstoffatome verbundenen anderen Atome ab, ob jenes Wasserstoffatom leichter durch elektropositive oder negative Atome oder Radicale ersetzt wird. Ist mit dem Kohlenstoffatome, ausser dem ersten, noch ein zweites Sauerstoffatom direct verbunden, so zeigt jenes erste die Neigung, sein Wasserstoffatom gegen elektropositive Atome oder Radicale auszutauschen, die ganze Verbindung erhält den Charakter einer Säure. Ist aber jenes Kohlenstoffatom, ausser mit jenem ersten und einzigen Sauerstoffatome, nur mit Wasserstoff- oder Kohlenstoffatomen verbunden, so wird das mit dem Sauerstoffatome vereinigte Atom Wasserstoff leichter gegen elektronegative als gegen positive Atome oder Radicale ausgetauscht; die ganze Verbindung hat den Charakter, welcher gewöhnlich als der eines Alkohols bezeichnet wird*).

So wird z. B nach den im vorigen ausgeführten Regeln die atomistische Constitution des Alkohols, der Essigsäure und der Glycolsäure ausgedrückt durch die Schemata:

```
              H        C    H  H   H
Alkohol
                  O  H   H   C

              H        C   H   H   H
Essigsäure
                  O    O     C

              H        C   H   H  O
Glycolsäure
                  O    O     C       H
```

*) Vergl. a. Wislicenus, „Untersuchungen über die durch negative Radicale ersetzbaren Wasserstoffatome mehraequivalentiger organischer Säuren“, Ann. Chem. Pharm. 1861 Bd. 129 S. 175.

Im Alkohol wird das an Sauerstoff gebundene (sogenannte „typische") Wasserstoffatom leichter durch negative Radicale oder Atome, in der Essigsäure dasselbe leichter durch positive, und endlich in der Glycolsäure das eine (links) vorzugsweise durch positive, das andre (rechts) durch negative ersetzt.

Eine organische Säure ist „ein-, zwei- oder dreibasisch" u. s. f., je nachdem die Gruppe

$$\overset{H}{} \quad \underset{O}{\smile} \quad \overset{C}{\underset{O}{\|}} \quad .$$

ein-, zwei-, drei- oder mehrmal in der Molekel derselben enthalten ist.

Aehnliche Verhältnisse scheinen sich auch bei anderen Elementen zu finden; doch ist die Erkenntniss des Einflusses, welchen die Anordnung der Atome auf die Art und Stärke ihrer Affinitäten ausübt, kaum über die ersten Anfänge hinaus entwickelt, immerhin aber weit genug, um die sichere Hoffnung auf die Erweiterung unserer Einsicht in die Constitution der chemischen Verbindungen auch nach dieser Seite hin zu gewähren.

§ 91.

Aber nicht bloss die Art der Wechselwirkung der chemischen Atome ist Gegenstand der Speculation geworden, sondern auch die eigenste Natur dieser Atome selbst. Die eigenthümlichen regelmässigen Beziehungen, welche seit lange zwischen den Atomgewichten der verschiedenen Elemente aufgefunden wurden, haben, namentlich in den letzten Jahren, wiederholt die Behandlung der Frage veranlasst, ob nicht unsere Atome selbst wieder Vereinigungen von Atomen höherer Ordnung, also Atomgruppen oder Molekeln seien.*) In der That hat letztere Ansicht eine ausserordentlich grosse

---

*) S. besonders L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl. Bd. 1 S. 47 ff; M. Pettenkofer, Anz. Münch. Acad. 1850 Bd. 30 S. 261—272; später abgedruckt: Ann. Chem. Pharm. 1858 Bd. 105 S. 187; J. Dumas, Compt. rend. 1857 t. 45 p. 709; auch Ann. Chem Pharm. Bd. 105 S. 74; u. A.

Wahrscheinlichkeit für sich, da die Atomgewichte gewisser Gruppen unter einander nahe verwandter Elemente ganz ähnliche Beziehungen unter einander darbieten, wie z. B. die Molekulargewichte gewisser Reihen organischer Verbindungen analoger Constitution. So hat man z. B.:

Atome:	Molekeln:			Radicale:		
Li = 7,03	Holzgeist	= CH_4O	= 32	Methyl	= CH_3	= 15
Diff . . 16,02	. . . . .	CH_2	= 14	. . . .	CH_2	= 14
Na = 23,05	Weingeist	= C_2H_6O	= 46	Aethyl	= C_2H_5	= 29
Diff. . . 16,08	. . . . .	CH_2	= 14	. . . .	CH_2	= 14
K = 39,13	Propylgeist	= C_3H_8O	= 60	Propyl	= C_3H_7	= 43

Es liegt nahe anzunehmen, die Differenz der Atomgewichte dieser Metalle rühre, wie bei den angeführten und ähnlichen organischen Verbindungen oder Radicalen, ebenfalls von einer Differenz in der Zusammensetzung ihrer s. g. Atome her. Letztere würden demnach nicht untheilbare Grössen, vielmehr wiederum Verbindungen von Atomen höherer Ordnung, also zusammengesetzte Radicale sein. Die Analogie in ihrem Verhalten mit dem der jetzt schon als zusammengesetzt erkannten Radicale würde nach dieser Ansicht eine sehr naturgemässe Erklärung finden.

Den angegebenen ähnliche Zahlenrelationen zwischen den Atomgewichten finden sich vielfach. Die verschiedenen Autoren, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt, haben solche in der verschiedensten Weise dargestellt. Nachstehende Tabelle giebt solche Relationen für sechs als zusammengehörig wohl charakterisirte Gruppen von Elementen.

	4 werthig	3 werthig	2 werthig	1 werthig	1 werthig	2 werthig
	—	—	—	—	Li = 7,03	(Be = 9,3?)
Differenz =	—	—	—	—	16,02	(14,7)
	C = 12,0	N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19,0	Na = 23,05	Mg = 24,0
Differenz =	16,5	16,96	16,07	16,46	16,08	16,0
	Si = 28,5	P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,46	K = 39,13	Ca = 40,0
Differenz =	$\frac{89,1}{2}$ = 44,55	44,0	46,7	44,51	46,3	47,6
	—	As = 75,0	Se = 78,8	Br = 79,97	Rb = 85,4	Sr = 87,6
Differenz =	$\frac{89,1}{2}$ = 44,55	45,6	49,5	46,8	47,6	49,5
	Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3	J = 126,8	Cs = 133,0	Ba = 137,1
Differenz =	89,4 = 2·44,7	87,4 = 2·43,7	—	—	(71 = 2·35,5)	—
	Pb = 207,0	Bi = 208,0	—	—	(Tl = 204?)	—

Man sieht, dass die erste (resp. die erste und zweite) Differenz in jeder Verticalreihe überall ungefähr 16 ist, ausser zwischen dem noch sehr unsicher bekannten Atomgewichte des Berylliums und dem des Magnesiums. Die beiden folgenden Differenzen schwanken um 46 etwa; die letzte ist annährend doppelt so gross, nämlich 87—90, wenn wir hier wieder von dem noch nicht hinreichend sicheren Atomgewichte des Thalliums absehen, das vielleicht auch (wie bis vor kurzem, nach einer vorläufigen, mit der kaum entdeckten Substanz ausgeführten Bestimmung, das des Caesiums) etwas zu niedrig angenommen ist.

In der Nähe von 46 liegende Differenzen zeigen ferner die Gruppen:

	4 werthig	6 werthig
	Ti = 48	Mo = 92
Differenz =	42	45
	Zr = 90	Vd = 137
Differenz =	47,6	47
	Ta = 137,6	W = 184.

Die vorletzte und die letzte Differenz der ersten Tabelle finden sich noch in nachstehenden Gruppen, von denen nur die letzte Glieder ungleicher Sättigungscapacität enthält.

	4 werthig	4 werthig	4 werthig	2 werthig	
	Mn = 55,1 Fe = 56,0	Ni = 58,7	Co = 58,7	Zn = 65,0	Cu = 63,5
Differ. =	49,2 48,3	45,6	47,3	46,9	44,4
	Ru = 104,3	Rh = 104,3	Pd = 106,0	Cd = 111,9	Ag = 107,94
Differ. =	92,8 = 2·46,4	92,8 = 2·46,4	93,0 = 2·46,5	88,3 = 2·44,2	88,8 = 2·44,4
	Pt = 197,1	Jr = 197,1	Os = 199,0	Hg = 200,2	Au = 196,7

Von den Metallen der s.g. Eisengruppe (Fe, Co, Ni etc.) weicht das Aluminium in seinem Atomgewichte (Al = 27,3) um ungefähr dieselbe Grösse ab, wie das Li vom K, nämlich um etwas weniger als 32 = 2 . 16.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass eine bestimmte Gesetzmässigkeit in den Zahlenwerthen der Atomgewichte waltet. Indessen ist es doch ziemlich unwahrscheinlich, dass dieselbe so einfach sei, wie sie erscheint, wenn man absieht von den verhältnissmässig kleinen Abweichungen in den Werthen der auftretenden Differenzen. Zum Theil allerdings können diese Abweichungen mit Fug und Recht angesehen werden, als hervorgebracht durch unrichtig bestimmte Werthe der Atomgewichte. Bei allen dürfte indess dies kaum der Fall sein; und ganz sicherlich ist man nicht berechtigt, wie das nur zu oft geschehen ist, um einer vermeintlichen Gesetzmässigkeit willen die empirisch gefundenen Atomgewichte willkürlich zu corrigiren und zu verändern, ehe das Experiment genauer bestimmte Werthe an ihre Stelle gesetzt hat.

§ 92.

Es liegt eine grosse Gefahr in dem natürlichen und innerhalb bestimmter Grenzen gerechtfertigten Bestreben, die Resultate der Beobachtungen nach theoretischen Gesichtspunkten zu deuten und zu corrigiren. Diese Gefahr ist fast ausnahmslos mit der Aufstellung jeder Hypothese, ja mit jedem theoretischen Streben verbunden. Auch die beiden Hypothesen, auf welche sich die in dieser Schrift geschilderte neueste Entwickelung der chemischen Statik gründet, die Hypothese von Avogadro über die Molekulargrösse der Gase und die von Dulong und Petit über die Wärmecapacität der Atome, haben diese Gefahr, oder wenigstens die Besorgniss vor derselben, hervorgerufen. Dies gilt wenigstens sicher von der zuletzt genannten Hypothese, deren vermeintliche oder zu weit getriebene Consequenzen, im Bunde mit unsicheren und unrichtigen Beobachtungen, mehr als einmal drohten, den aus anderen, besseren Beobachtungen gezogenen Schlüssen Gewalt anzu-

thun und so die erkannten Thatsachen zu entstellen und die richtige Einsicht in dieselben zu trüben.

Jetzt indessen ist wohl nicht zu bezweifeln, dass die Geltung dieser Hypothese auf das richtige Maass eingeschränkt worden, und dem entsprechend alle aus ihr gezogenen Folgerungen mit den übrigen Resultaten der Forschung in vollständiger Uebereinstimmung sich befinden.

Letzteres gilt ebenfalls von der Hypothese Avogadro's, gegen deren Berechtigung, ausser dem in den §§ 68—71 besprochenen, niemals ein irgend erheblicher Einwurf gemacht wurde.

Trotzdem kann man bis jetzt keine von beiden Hypothesen als ganz allgemein, wenigstens nicht als ausdrücklich anerkannt betrachten. Sie werden von sehr vielen Chemikern weder bestritten, noch anerkannt, vielmehr einfach ignorirt. In Lehrbüchern und Vorträgen kommt in der Regel nur ein kleiner Theil ihrer Consequenzen zur Geltung.

Es erscheint dies um so auffallender, wenn man die eleganten aus diesen Hypothesen heraus entwickelten und so allseitig durch die Beobachtung bestätigten Theorien der atomistischen Statik betrachtet. Man würde aber sehr irren, wollte man aus dieser anscheinenden Geringschätzung und Nichtberücksichtigung dieser Hypothesen und Theorien den Schluss ziehen, dass dieselben an sich werthlos seien und keine besondere Berücksichtigung verdienten.

Es lässt sich vielmehr nicht verkennen, dass in der heutigen Chemie die Neigung, auf theoretische Betrachtungen ein besonderes Gewicht zu legen, auffallend gering ist. Man sucht, oft mit einer gewissen Aengstlichkeit, selbst wohl begründete Theorien von der Betrachtung der Thatsachen so lange fern zu halten, als man ihrer irgend entbehren und ohne sie das reiche empirische Material in übersichtlicher Ordnung erhalten kann.

Andererseits contrastirt damit auf das lebhafteste die Hartnäckigkeit und Zähigkeit, mit welcher einmal in die Wissenschaft eingeführte Hypothesen und Theorien, selbst nachdem sie unhaltbar geworden, gerade von den umsichtigsten und erfahrensten Forschern aufrecht erhalten wurden.

So hat der Glaube an die Existenz des Phlogiston lange Zeit hindurch in jetzt kaum begreiflicher Weise hoch verdiente Chemiker gehindert, die Richtigkeit und Berechtigung der Schlussfolgerungen Lavoisier's zu erkennen. Seiner Theorie der Massenwirkung zu Liebe erhob Berthollet den lebhaftesten Widerspruch gegen die Anerkennung der stoechiometrischen Gesetze. Berzelius widerstrebte lange und hartnäckig der Davy'schen Lehre von der Einfachheit des Chlores, weil sie mit seiner elektrochemischen Theorie unvereinbar sei*) und das System der Chemie verunstalte**). Aus denselben oder ähnlichen Gründen versagte er der von Dumas, Laurent u. a. vertheidigten Lehre von der Substitution seine Anerkennung, selbst nachdem fast alle übrigen Chemiker dieselbe angenommen, und erklärte, wie mit ihm viele andere Autoritäten, die sogenannte dualistische Ansicht von der Constitution der chemischen Verbindungen***) für allein berechtigt, gegenüber der von Laurent, Gerhardt u. a. vertretenen sogenannten unitaren oder typischen Anschauungsweise. Beispiele dieser Art hat die Geschichte der Chemie in grosser Zahl aufzuweisen.

Es wird aber einem verständigen Kritiker schwerlich einfallen, den Grund des scheinbaren oder wirklichen Widerspruches zwischen der bald zu grossen, bald zu geringen Werthschätzung der Hypothesen und theoretischen Betrachtungen in einer Unsicherheit des Urtheils zu suchen. In einer Wissenschaft, die eine so grosse Zahl so ausgezeichneter Forscher aufzuweisen hat, konnte und kann unmöglich ein Irrthum herrschen über den Werth oder Unwerth der Hypothesen und Theorien. Die Stellung und Geltung derselben in der Chemie ist vielmehr lediglich eine nothwendige Folge des bisherigen und des gegenwärtigen Zustandes der Chemie selbst.

---

*) Gilb. Ann. 1815 Bd. 20 (d. g. F. 50) S. 367, 410, 445 u. a. a. O.

**) ib. 1812 Bd. 12 (d. g F. 42) S. 288.

***) s. § 63.

Der Werth der Hypothesen*) ist wesentlich zweifacher Art. Er beruht zunächst auf einem rein praktischen Nutzen, den sie bringen; denn auf der Aufstellung der Hypothesen, ihrer Begründung oder Widerlegung durch das Experiment beruht der Fortschritt der Wissenschaft. Dieser Nutzen hat sich von Anfang an im allerreichsten Maasse in der Chemie gezeigt; so sehr, dass fasst überall, wo in chemischen Schriften der Werth der Hypothesen erwähnt wird, nur dieses Vortheils gedacht zu werden pflegt. In der That ist derselbe gross genug, um für sich allein die Aufstellung der Hypothesen zu rechtfertigen.

Aber der Werth und Nutzen der Hypothesen liegt nicht allein in der Anregung zu neuen, zu ihrer Begründung, Prüfung oder Widerlegung unternommenen Untersuchungen. Die einfache Erkenntniss der Dinge, wie sie sind oder erscheinen, genügt dem forschenden Geiste des Menschen nicht; er strebt auch, den ursächlichen Zusammenhang der Dinge, alles Werdens und Geschehens zu ergründen. Dieses Ziel wird zwar nie erreicht werden; unsere Vorstellungen werden niemals mit dem Wesen der Dinge identisch sich decken; aber sie können sich demselben mehr und mehr nähern, wie der Schatten schärfer und schärfer die Gestalt des Gegenstandes wiederzugeben vermag. Um aber unsere Vorstellungen dem Wesen der Dinge mehr und mehr anzupassen, müssen wir zunächst Hypothesen aufstellen, die Consequenzen derselben als Theorie mit oder ohne Hülfe der Rechnung logisch entwickeln, und die Resultate dieser Entwickelung mit den unserer Beobachtung zugänglichen Erscheinungen vergleichen. Je grösser die Uebereinstimmung von Theorie und Beobachtung, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass unsere Hypothese uns vom Wesen der Dinge eine annähernd richtige, der Wirklichkeit wenigstens parallel gehende, wenn auch nicht mit ihr zusammenfallende Vorstellung gebe. Diese Wahrscheinlichkeit ist das höchste

---

*) Vergl. besonders die ausgezeichnete Kritik in Berthollet's Statik (Statique chimique I p. 4—10).

Ziel, das die Naturforschung zu erreichen vermag; die wachsende Wahrscheinlichkeit kann sich der Gewissheit mehr und mehr nähern, ohne indess jemals selbst in absolute Gewissheit überzugehen.

In dieser Bedeutung der Hypothesen und Theorien liegt aber gerade die Gefahr, welche sie bereiten können; diese beruht in der Schwierigkeit, den Grad der Wahrscheinlichkeit zu beurtheilen und Wahrscheinlichkeit und Gewissheit überall streng zu unterscheiden. Besonders in einer so jungen Wissenschaft, wie die exacte, die messende Chemie noch ist, gelingt es oft nur schwierig, diejenigen Theile der Theorien, welche nur der abstracte Ausdruck der Beobachtungen sind, denen also der höchste Grad der Sicherheit zukommt, der den Wahrnehmungen unserer Sinne überhaupt zugeschrieben werden kann, streng zu sondern von den wirklich hypothetischen Annahmen, welche in die Betrachtung eingeführt wurden.

Unterbleibt aber diese Sonderung, so verwachsen Thatsachen und Hypothesen so sehr, dass es schwierig wird, auch sehr unwahrscheinlich gewordene Hypothesen aufzugeben. Sie werden daher leicht länger beibehalten, als sie sollten; und wird endlich eine solche in das Lehrgebäude aufgenommene Hypothese als ganz unhaltbar verlassen, so wird dadurch leicht die Wissenschaft bis in die Grundfesten erschüttert. Solche mehr oder weniger heftige Erschütterungen hat die Chemie schon eine nicht geringe Zahl erfahren, vom Sturze der phlogistischen Lehre bis auf die Durchführung der Classification nach Reihen und Typen. Je öfter aber sich die Umwälzungen wiederholten, ein desto grösserer Schatz sicher festgestellter Resultate ist zurückgeblieben, und desto mehr ist dieser Kern der Wissenschaft unabhängig geworden von den gerade herrschenden Theorien und subjectiven Meinungen.

Gerade der gegenwärtige Zustand der Chemie ist geeignet zu zeigen, wie gross diese Unabhängigkeit bereits geworden. Von den verschiedensten Gesichtspunkten aus gelingt es, das reiche Material zu überschauen und geordnet darzustellen. Die Ordnung ist durch die Thatsachen selbst her-

gestellt, sie braucht nicht mehr durch die Theorie hineingetragen zu werden.

Je mehr noch die Wissenschaft fortschreitet, desto mehr wird es möglich sein, den schädlichen Einfluss der Hypothesen und Theorien fern zu halten. Auch in der Chemie wird man mehr und mehr, wie jetzt in der Physik, im Stande sein, stets den Zusammenhang zwischen jeder Hypothese und den aus ihr und den Resultaten der Beobachtung hergeleiteten theoretischen Folgerungen im Auge zu behalten. Man wird mit der zu Grunde gelegten Hypothese die nothwendigen Verbesserungen, Einschränkungen oder Erweiterungen sofort vornehmen können, sobald die aus ihr gezogenen Consequenzen mit den Resultaten der Beobachtung nicht mehr im Einklang sind.

Es wird auch in der Chemie gelingen, jede Hypothese nur solange beizubehalten, als sie geeignet erscheint die Thatsachen zu erklären, sie aber sofort aufzugeben, sobald dies nicht mehr der Fall ist. Man wird alsdann auch die fundamentalste Aenderung in den Voraussetzungen ebenso glatt und ungefährlich durchführen können, wie in der Physik z. B. der Uebergang von der Emanations- zur Undulationstheorie bewerkstelligt wurde.

Je mehr die systematische Ordnung der Chemie sich befestigt, desto mehr wird es erlaubt sein, die Speculation dem Empirismus gleichberechtigt an die Seite zu stellen. Es wird dann zum Ausbau des theoretischen Systems voraussichtlich noch manche Hypothese, ausser den schon jetzt eingebürgerten, in die Wissenschaft eingeführt werden müssen und, ohne Schaden zu stiften, auch eingeführt werden können. Die Methode der Chemie wird dadurch der physikalischen sich wieder erheblich annähern, wenngleich jeder der beiden Disciplinen ein ihr eigenthümlicher Charakter bewahrt bleiben wird.

§ 93.

Die Einführung einiger weniger neuer Hypothesen dürfte schon jetzt, oder doch in nicht allzuferner Zukunft erforderlich werden. Ins besondere scheint es, dass viele der den chemischen nahe verwandten und daher in den fast aus-

schliesslichem Besitz der Chemie übergegangenen Gebiete der Molekularphysik mit Erfolg nicht bearbeitet werden können, ohne die mehrfach erwähnten gegenwärtig besonders von Clausius vertretenen und entwickelten theoretischen Betrachtungen und Hypothesen, welche die verschiedenen Zustände und Erscheinungsformen der Materie erklären durch die Annahme verschiedener Formen von Bewegungen der körperlichen Molekeln.

Nur von diesen, aus den Grundprincipien der Mechanik, und besonders der mechanischen Wärmetheorie, hervorgegangenen Ansichten aus scheint es möglich zu sein, mit der Forschung einzudringen in das Wesen des Einflusses, den die chemische Natur der Stoffe, die atomistische Constitution der Molekeln ausübt auf die Aenderungen des Aggregatzustandes, Schmelzen und Erstarren, Verdunsten und Verdichten, auf die Spannung der Dämpfe, auf die Erscheinungen der Diffusion, Absorption, Lösung, Krystallisation, Imbibition, Endosmose und alle ähnlichen Vorgänge. Auch die Elektrolyse, und somit das ganze Gebiet der Elektrochemie scheint einer erfolgreichen theoretischen Untersuchung nur von dieser Seite aus zugänglich zu sein.*) Vielleicht wird man auch bei der Betrachtung aller rein chemischen Vorgänge, der chemischen Zersetzung und Verbindung, bald jene Anschauungen nicht mehr entbehren können; sind doch denselben höchst ähnliche, unabhängig von jenen, aus der Betrachtung rein chemischer Vorgänge entsprungen**).

Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass der Betrachtung der Bewegungen der kleinsten materiellen Theilchen ein noch viel weitergehender Einfluss auf die chemischen Theorien gestattet sein wird. Man hat bereits die sogenannte Gravitation der Himmelskörper ohne die in der

---

*) Vergl. „Ueber die Elektricitätsleitung in Elektrolyten“, von R. Clausius. Pogg. Ann. 1857 Bd. 101 S. 338 ff.

**) Vergl. „Ueber die Theorie der Aetherbildung; von Al. Williamson. Ann. Chem. Pharm. 1851 Bd. 77 S. 37 ff.

Vorstellung schwierige Annahme einer durch den Raum in die Ferne wirkenden Anziehung zu erklären vermocht mittelst der einzigen Voraussetzung eines den Weltenraum erfüllenden Mediums, des Aethers, dessen Theilchen mit einer sehr lebhaften Bewegung begabt seien*). Man wird vielleicht dahin gelangen, auch die Voraussetzung anderer jetzt allgemein angenommener Anziehungskräfte, der Affinität, Cohaesion etc. zu entbehren und die den Wirkungen derselben zugeschriebenen Erscheinungen als nothwendige Consequenzen abzuleiten aus den als Wärme, Licht etc. den kleinsten Theilen der Materie zukommenden Bewegungen.

Aber auch wenn wir nicht dahin gelangen sollten, wird die Betrachtung dieser Bewegungen ein nothwendiges und nützliches Hülfsmittel sein für jede tiefer eingehende Theorie der chemischen Vorgänge.

§ 94.

Durch die Einführung dieser Betrachtungen, die Einführung ferner der atomistischen Hypothese mit den auf sie gegründeten Lehren von Avogadro und von Dulong und Petit, dann der jetzigen, sogenannten mechanischen Ansichten über die Natur von Licht und Wärme und wohl später auch von Elektricität und Magnetismus, wird die chemische Statik Berthollet's eine vielfach veränderte Gestaltung empfangen. Aber obwohl fast alle Anschauungen und Voraussetzungen, von denen Berthollet ausging, sehr tiefgreifende Aenderungen erfahren haben, ist das von ihm erstrebte Ziel von keiner Wandelung berührt worden; es ist ungeändert dasselbe geblieben, die Anwendung der allgemeinen Gesetze der Statik und Mechanik auf die chemischen Erscheinungen.

---

*) Le Sage, Deux Traités de Physique mécanique, publiés par Pierre Prevost, Genève et Paris 1818; P. Prevost, De l'origine des forces magnétiques, 1788, chap. 2: „principes physiques."

In dieser Unwandelbarkeit des Zieles liegt der beste Beweis der Berechtigung für Berthollet's Streben. Wenn es einst möglich sein wird, den lange unterbrochenen Bau seiner chemischen Statik neu zu beginnen, so wird die Arbeit eine verhältnissmässig leichte sein. Der unveränderte Rahmen wird ausgefüllt werden mit dem neuen Materiale, das die blühende Entwickelung der Wissenschaft seither geliefert hat und noch täglich vergrössert. Der Ausbau des Werkes wird viel Zeit und Kraft erfordern; aber er wird die Mühe reichlich lohnen. Er vermag ein würdiges Denkmal zu errichten für den erhabenen Geist seines Gründers.

Berichtigungen.

Seite 5	Zeile 14	von unten	. .	statt gewonnen lies gemessen.
„ 9	„ 3	„ „	. .	„ des „ der.
„ 11	„ 6	„ „	. .	lies Beddoes.
„ 16	„ 1	„ oben	. .	„ beobachteten.
„ 23	„ 6	„ „	. .	streiche: mit.
„ 26	„ 19	„ „	. .	statt an lies in.
„ 29	„ 17	„ unten	. .	„ als „ also.
„ 38	„ „	„ unten		statt Hg_4 lies Hg.
„ 41	„ „	„ „	. .	streiche: mindestens.
„ 84	„ 6	„ oben	. .	statt H lies Hw.
„ 86	„ 7	„ unten	. .	lies $n_3 = 0$.
„ 119	„ 3	„ „	. .	„ rollenden.

Freund's Druckerei in Breslau.